

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA MECHATRONIKY, INFORMATIKY A MEZIOBOROVÝCH STUDIÍ

Studijní program: N3901 Aplikované vědy v inženýrství

Studijní obor: Přírodovědné inženýrství

KONSTRUKCE TESTOVACÍ TRATI A OVĚŘOVÁNÍ KATALYTICKÉ AKTIVITY PRÁŠKOVÝCH MATERIÁLŮ PRO MODELOVÉ POLUTANTY V PLYNNÉ FÁZI

CONSTRUCTION OF TEST TRACK AND DETERMINATION OF CATALYTIC ACTIVITY OF POWDER MATERIALS FOR GASE-PHASE MODEL POLLUTANTS

Bc. Vojtěch Antoš

Vedoucí práce: Mgr. Ing. Lukáš Dvořák, Ph.D.

Konzultant diplomové práce: Mgr. Pavel Hrabák

Rozsah práce:

Počet stran textu: 65

Počet obrázků: 42

Počet tabulek: 14

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé diplomové práce a prohlašuji, že **s o u h l a s í m** s případným užitím mé DP (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědom toho, že užít své diplomové práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

V Liberci dne 2. 1. 2013

Vojtěch Antoš

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu této diplomové práce panu Ing. Mgr. Lukášovi Dvořákovi, PhD. za jeho čas, připomínky, poskytnuté informace a rady. Mé poděkování patří také Mgr. Pavlu Hrabákovi a Ing. Evě Kakosové za cenné konzultace. Dále děkuji všem pracovníkům laboratoří za ochotu a pomocnou ruku. Na závěr bych chtěl poděkování vyjádřit své rodině za podporu.

Abstrakt

Předložená diplomová práce pojednává o konstrukci a vývoji experimentální tratě pro testování katalytické aktivity práškových materiálů v plynné fázi. Jako analytická koncovka byl vybrán plynový chromatograf s plamenově-ionizačním detektorem. Součástí práce bylo testování několika vybraných materiálů připravených v rámci projektu NANOFIL a jejich porovnání se vzorky již používaných reálných katalyzátorů.

Diplomová práce má za úkol čtenáře seznámit se základní problematikou dioxinů, jejich vznikem, vlastnostmi a předpisy týkající se jejich produkce. Dále je uveden přehled technologií používaných při čištění spalin a popis liberecké spalovny komunálního odpadu. V teoretické části je také zahrnuta část týkající se adsorpce a katalýzy.

V praktické části diplomové práce je uveden detailní popis experimentální tratě, na které byly testovány vzorky připravené v rámci projektu NANOFIL. V této části práce je uvedeno také schéma navržené a zkonstruované experimentální tratě, fotky jednotlivých částí, ze kterých je trať sestavena a podrobný popis celého konceptu. Dále jsou zde také uvedena kontrolní měření při různých průtocích plynu tratí, jednotlivá měření materiálů připravených v rámci projektu NANOFIL a porovnání s měřením na referenčním materiálu BASF.

Klíčová slova: Katalýza, Chlorbenzen, Dioxiny, Remedie, Adsorpce

Abstract

This diploma thesis discourses design and construction of experimental track for testing catalytic activity of powder materials for gase-phase model pollutants. As an analytic endpoint, the gas chromatograph with a flame-ionization detector was chosen. Part of this work was to test a few selected materials prepared in conjunction with the project NANOFIL and their comparison with the samples of commercial used catalysts.

This thesis aims to introduce the basic issues of dioxins, their formation, properties and regulation regarding their production. The following is an overview of the technologies used in flue gases cleaning and description of municipal waste incinerator in Liberec. The theoretical part also includes a section about adsorption and catalysis.

The practical part includes detailed description of experimental track. In this part of the thesis, scheme designed and constructed experimental track, photos of individual parts from which the track is made of and a detailed description of the whole concept are also presented. Further there are mentioned the results of control measurements obtained during the tests with different flow gases. Individual measurements of materials prepared in conjunction with the project NANOFIL are compared to the samples of commercial used catalysts.

Keywords: Catalysis, Chlorbenzene, Dioxins, Remedia, Adsorption

Obsah

Úvod	9
1 Teoretická část	10
1.1 Polutanty	10
1.1.1 Dioxiny a Furany	10
1.1.2 Možnosti analýzy polutantů	19
1.2 Legislativa	22
1.3 Technologie ve spalovnách	24
1.3.1 Popis spalovny komunálního odpadu	25
1.3.2 Odstraňování dioxinů a furanů ze spalín	30
1.3.3 Spalovny komunálního odpadu v ČR	35
1.4 Odpady	36
1.5 Adsorpce	38
1.6 Katalýza	41
2 Praktická část	44
2.1 Modelové polutanty	44
2.2 Vývoj experimentální tratě	46
2.3 Postup testování	48
2.4 Popis a schéma aparatury	49
2.5 Přehled testovaných materiálů	54
2.6 Výsledky měření	54
2.6.1 Měření opakovatelnosti odezvy detektoru, při různých průtocích nosného plynu	54
2.6.2 Opakovatelnost měření vyměnitelných náplňových segmentů	57
2.6.3 Měření referenčního materiálu MAL	58
2.6.4 Měření materiálu KAT 1	60
2.6.5 Souhrnné porovnání naměřených materiálů	61
Závěr	64
Literatura	66
Seznam obrázků	69
Seznam Tabulek	71

Seznam zkratek a vysvětlivky

PCDD	- Polychlorované dibenzo-p-dioxiny
PCDF	- Polychlorované dibenzofurany
PCDD/F	- Polychlorované dibenzo-p-dioxiny a Polychlorované dibenzofurany
POPs	- Persistent Organic Pollutants – Perzistentní organické látky
WHO	- World Health Organization – Světová zdravotnická organizace
TEQ	- Toxic Equivalent – Mezinárodní ekvivalent toxicity
TDI	- Tolerable Daily Intake – Přípustný denní příjem
TEF	- Toxicity Equivalency Factor Faktor ekvivalentní toxicity
PCB	- Polychlorované bifenyly
PVC	- Polyvinylchlorid
GC	- Gas chromatography – Plynová chromatografie
LC	- Liquid chromatography – Kapalinová chromatografie
DDT	- Dichlordifenyltrichlorethan
HPTLC	- High performace thin layer chromatography – Vysokoučinná tenkovrstvá chromatografie
TLC	- Thin layer chromatography – Tenkovrstvá chromatografie
PC	- Paper chromatography – Papírová chromatografie
EPA	- United States Enviromental Protection Agency – Agentura pro ochranu životního prostředí
NO _x	- Souhrnné označení pro oxidy dusíku
Teratogenita	- Schopnost látky vyvolat vrozenou vývojovou úchylku vyvíjejícího se plodu
Mutagenita	- Schopnost nebo vlastnost vyvolat genetickou mutaci

Úvod

V posledních letech činnost lidí přináší čím dál větší tlak na životní prostředí. Především produkce odpadů se zvyšuje každým rokem. V současnosti je snaha o co nejefektivnější nakládání s odpady. V České republice se začíná uplatňovat ve větší míře spalování komunálního odpadu. Tato metoda přináší několik pozitiv, jako je např. významné snížení objemu komunálního odpadu a jako produkt vzniká energie, která může být dále využívána. Nevýhodou této metody je produkce škodlivých emisí a jejich následné uvolnění do ovzduší. Ta se omezuje složitým systémem čištění spalin, který mimo jiné obsahuje i filtry. Zpřísňování emisních limitů vede k tomu, že se hledají nové materiály (nové způsoby přípravy a kombinace různých materiálů), které by měly vykazovat vyšší mechanické, tepelné a chemické vlastnosti než běžně používané materiály.

Tato diplomová práce pojednává o konstrukci experimentální tratě pro testování katalytické aktivity práškových materiálů v plynné fázi. Cílem diplomové práce bylo zkonstruovat trať a na ni následně otestovat nové katalytické materiály. Výhodou konstruované trati je především možnost testování většího počtu vzorků, časová a finanční úspora a přiblížení se reálným podmínkám panujících ve spalovně komunálního odpadu, kde by v budoucnu měly tyto filtrační materiály najít uplatnění. Tato diplomová práce byla řešena v rámci projektu NANOFIL, který se zabývá výzkumem technologie přípravy nové generace filtračních materiálů s příměsí katalytických látek. Připravované materiály si kladou za cíl vylepšit současné rukávcové filtry umístěné ve spalovně komunálního odpadu Termizo a.s. v Liberci na jednom z posledních stupňů čištění spalin.

1 Teoretická část

Teoretická část je zaměřena na seznámení s polutanty, které vznikají během procesu spalování odpadu. Je zde uveden jejich možný vznik, chemické a fyzikální vlastnosti, rozdělení a také zdravotní rizika, kterým je třeba se vyvarovat.

V této části práce jsou rovněž uvedeny zákony týkající se spalování komunálního odpadu a emisní limity. Dále je uveden přehled používaných technologií ve spalovnách a je popsána spalovna komunálního odpadu v Liberci provozovaná společností Termizo a.s. V práci jsou také prezentována statistická data týkající se množství a složení komunálního odpadu vznikajícího v České republice.

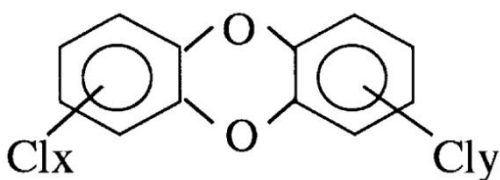
Jelikož se tato diplomová práce zabývá testováním katalytických materiálů, je samostatná kapitola věnována teoretickým základům o adsorpci a katalýze.

1.1 Polutanty

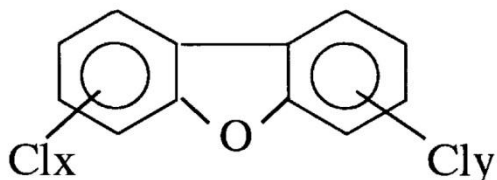
V následující části práce jsou popsány polutanty, které jsou nežádoucím produktem při spalování odpadu. Vzhledem k jejich nebezpečnému charakteru vůči životnímu prostředí je snaha o co největší omezení jejich produkce. To je realizováno jednak optimalizací spalovacího procesu a jednak důkladným čištěním vzniklých spalin. K čištění spalin se využívá několika metod, mimo jiné i katalytickými filtry, při jejichž vývoji by měla experimentální trať být nápomocna.

1.1.1 Dioxiny a Furany

Souhrnným názvem dioxiny a furany PCDD/F (viz Obrázky 1 a 2) se označuje skupina tricyklických polychlorovaných sloučenin s podobnými vlastnostmi. Polychlorované dibenzo-p-dioxiny (PCDD) a polychlorované dibenzofurany (PCDF) vznikají při hoření organického materiálu, jehož součástí je chlor nebo sloučeniny chloru. Vyšší obsah příměsi chloru a jeho sloučenin ve spalovaném materiálu vede k růstu obsahu PCDD/F ve spalinách. Nebezpečné organické látky vznikající během procesu spalování se zahrnují do skupiny perzistentních organických látek (POP). POP je termín pro organické látky setrvávající dlouho v životním prostředí, a které zároveň vykazují výrazně toxické vlastnosti se škodlivým vlivem na lidské zdraví a životní prostředí. Světová zdravotnická organizace WHO identifikovala některé dioxiny jako lidské karcinogeny. Obsah PCDD/F je regulován zákony na ochranu ovzduší [1].



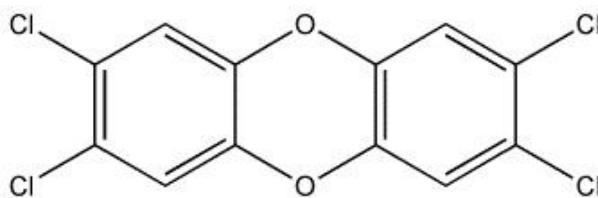
Obrázek 1: Strukturní vzorec PCDD [2].



Obrázek 2: Strukturní vzorec PCDF [2].

1.1.1.1 Vlastnosti PCDD/F

Dioxiny a furany jsou velmi málo rozpustné ve vodě a jejich rozpustnost klesá s rostoucím obsahem chloru. Nejtoxicitější 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (viz Obrázek 3) má rozpustnost ve vodě $2 \cdot 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ při 25 °C. Jsou to látky dobře rozpustné v organických rozpouštědlech a tucích a ochotně se sorbují na povrch pevných částic. Dioxiny a furany jsou značně chemicky a termicky stabilní látky. Spolu se zvyšujícím se obsahem chloru v PCDD/F roste i jejich teplota tání.



Obrázek 3: Strukturní vzorec 2,3,7,8 – tetrachlordibenzodioxinu (2,3,7,8-TCDD) [3].

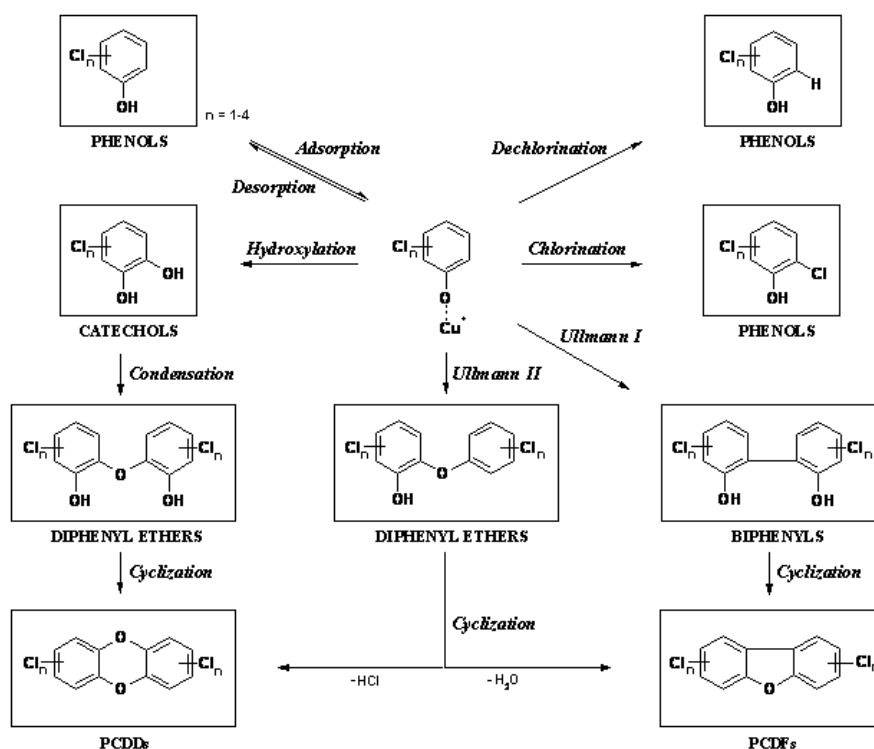
Spalování v průmyslových spalovacích zařízeních podléhá stále přísnější kontrole v podobě striktnějších emisních limitů. V případě dioxinů a furanů je přípustná koncentrace stanovena na hodnotu 0,1 ng TEQ/Nm³. Mezinárodní ekvivalent toxicity (TEQ) přepočítává souhrn toxicity všech reprezentantů dioxinů a furanů z hlediska počtu uhlíků substituovaných chlorem v molekulách PCDD/F. Celková součtová hodnota TEQ se stanoví jako suma hmotnostních koncentrací PCDD/F vynásobená hodnotou faktoru ekvivalentní toxicity - TEF. Jako základní kongener TEF roven jedné byl stanoven 2,3,7,8 – tetrachlordibenzodioxin (2,3,7,8-TCDD). Přehled hodnot TEF pro různé kongenery PCDD/F je uveden v následující tabulce (viz Tabulka 1). [2]

Tabulka 1: Koeficienty TEQ pro vybrané polutanty [5].

PCDDs	TEF
2,3,7,8 - TCDD	1,0
1,2,3,7,8 - PeCDD	0,5
1,2,3,4,7,8 - HxCDD	0,1
1,2,3,6,7,8 - HxCDD	0,1
1,2,3,7,8,9 - HxCDD	0,1
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD	0,01
1,2,4,6,7,8,9 - OCDD	0,001
PCDFs	TEF
2,3,7,8 - TCDF	0,1
1,2,3,7,8 - PeCDF	0,05
2,3,4,7,8 - PeCDF	0,5
1,2,3,6,7,8 - HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9 - HxCDF	0,1
1,2,3,4,7,8 - HxCDF	0,1
2,3,4,6,7,8 - HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF	0,01
1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF	0,01
1,2,3,4,6,7,8,9 - OCDF	0,001

1.1.1.2 Vznik PCDD/F

Dioxiny a furany se mohou vyskytovat jak v celé řadě typů odpadů: komunální, zdravotnický, průmyslový, tak ve výstupních produktech po spálení (odpadní voda, pevné zbytky – saze, vzdušina). Většina ze vstupních látek je během spalovacího procesu rozložena, ale při nedodržení předepsaných podmínek během spalovacího procesu mohou PCDD/F vznikat. Na Obrázku 4 jsou znázorněny možné syntézy PCDD/F z prekurzorů.



Obrázek 4: Prekurzorová syntéza vzniku PCDD/F z chlorfenolů [4].

Ve spalovnách existují čtyři reálné možnosti vzniku furanu a dioxinu ve spalinách:

I. Z původního materiálu, pokud nedošlo k rozložení během spalovacího procesu

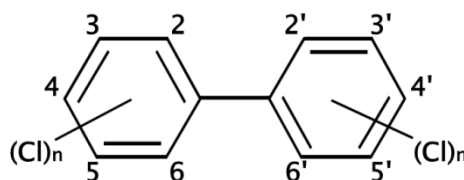
Dioxiny jsou teplotně velmi stálé látky, a to až do teplot okolo 900 °C. Proto musí být teplota ve spalovacím procesu pro spolehlivou destrukci dioxinů okolo 1050 °C po dobu alespoň 2 vteřin. Pokud teplota není dostatečná, nebo doba zdržení spalin v prostředí s danou teplotou není dostatečně dlouhá, mohou se nerozložené dioxiny dostat do spalin. [5]

II. Spalování odpadu obsahující prekurzory

Dioxiny mohou vznikat při spalování materiálu obsahujícího prekurzory pro tvorbu dioxinů. Jedná se například o látky jako pentachlorfenol, polychlorované bifenylly (PCB) – viz Obrázek 4, polyvinylchlorid (PVC) a další. Dioxiny se z prekurzoru vytvářejí povrchovými katalytickými reakcemi na částicích popílku ve spalinách, na kterých následně ulpívají. Vázaný chlor přechází během spalování na chlorovodík, ten poté na chlor, který se následně váže na dibenzodioxiny a na dibenzofurany. Tyto reakce probíhají během zahřívání látek obsahujících chlor v rozmezí teplot 300 °C až 600 °C. [5]

Prekurzory pro tvorbu dioxinů mohou být z několika skupin látek:

- *alifatické uhlovodíky* – např. propen a 2,3-dimethyl-1-buten;
- *monocyklické aromatické uhlovodíky bez funkčních skupin* – např. benzen;
- *monocyklické aromatické uhlovodíky s funkčními skupinami* – např. benzaldehyd, kyselina benzoová, fenol, toluen;
- *chlorované aromatické sloučeniny* – např. polychlorované bifenylly.



Obrázek 5: Strukturní vzorec polychlorovaného bifenylu (PCB) [6].

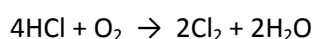
III. Syntéza de-novo

Třetí možností vzniku dioxinů ve spalovacích odpadu je syntéza *de-novo*. Jedná se o heterogenní katalytickou reakci mezi uhlíkem, kyslíkem a chlorem v teplotním intervalu 300 °C až 325 °C za spalovací zónou. Při těchto reakcích je důležitá přítomnost katalyzátorů ve formě sloučenin přechodných kovů, zejména sloučeniny mědi. Tvorba PCDD/F syntézou *de-novo* je závislá na několika faktorech [7]:

- *Morfologie uhlíku* - nejvíce PCDD/F vzniká za přítomnosti sazí nebo aktivního koku (jedná se o struktury s neúplnou nebo porušenou grafitovou strukturou), méně pak za přítomnosti uhlíku v podobě grafitu. Uhlík nutný pro syntézu pochází z uhlíkaté matrice v popílku. Primárním zdrojem pro tvorbu dioxinů jsou grafitické struktury použitelné pro chemickou transformaci.
- *Katalytické efekty* – velmi silný katalytický účinek na tvorbu PCDD/F mají ionty Cu^{2+} , slabší efekt pak ionty Fe^{3+} , Zn^{2+} a Pb^{2+} .
- *Přítomnost kyslíku* – obecně platí, že se zvyšující se koncentrací molekulárního kyslíku roste obsah PCDD/F ve spalinách. Pro *de-novo* syntézu dioxinů je tedy nutná přítomnost volného kyslíku ve spalinách. Dosud není znám přesný mechanismus zabudování kyslíku do struktury dioxinů. Pevný uhlík může také obsahovat až 20 hmotnostních procent kyslíku, který se rovněž může podílet na syntéze dioxinů.

- *Vliv teploty* – tvorba dioxinů a furanů je nejvyšší v teplotním rozsahu 300 °C až 325 °C, ale v malé míře se tyto látky tvoří i při teplotách pod 250 °C a nad 450 °C.

Hlavním zdrojem chloru pro *de-novo* syntézu jsou zejména anorganické sloučeniny (v malém množství i organické sloučeniny) obsažené v popílku. Atomy anorganicky vázaného chloru jsou na povrch aromatických struktur přenášeny z chloridů kovů. Jako zdroj chloru může sloužit i kyselina chlorovodíková, kdy může dojít k tzv. Deaconově reakci, při níž reaguje kyselina chlorovodíková s kyslíkem za vzniku volného chloru a vody, která je katalyzována měďnatými ionty [7]:



Chlor pak vstupuje do substitučních chloračních reakcí kondenzovaných aromatických struktur.

Při zplyňování uhlíku dochází k rozložení uhlíkaté struktury sazí a začíná tvorba aromatických uhlovodíků, přitom určitá část z nich tvoří dioxinové a furanové struktury. Důležitým parametrem těchto reakcí je rozmezí teplot 200 °C až 400 °C, následně i dostatečná koncentrace chloru a částic uhlíku. Tato syntéza má tedy za následek tvorbu nových dioxinů (již rozložených) v zařízeních pracujících s teplotou nad 200 °C.

Syntéza *de-novo* značně ovlivňuje výstupní efektivitu spalovacího procesu. Množství dioxinů vzniklých tímto reakčním mechanismem může být dokonce vyšší než množství původního dioxinu. Největší nárůst koncentrace dioxinu nastává v teplotním rozmezí 250 °C až 450 °C. [7]

IV. Vznik PCDD/F homogenními reakcemi v plynné fázi

Homogenními reakcemi v plynné fázi vznikají PCDD/F nejméně. V průměru se jedná o desetiprocentní příspěvek z celkového množství PCDD/F přítomného během spalovacího procesu. Homogenní reakce probíhají při teplotách nad 600 °C, při nichž z radikálů nižších uhlovodíků (např. acetylenu) vznikají aromatická jádra. [5]

1.1.1.3 Zdroje emisí PCDD/F

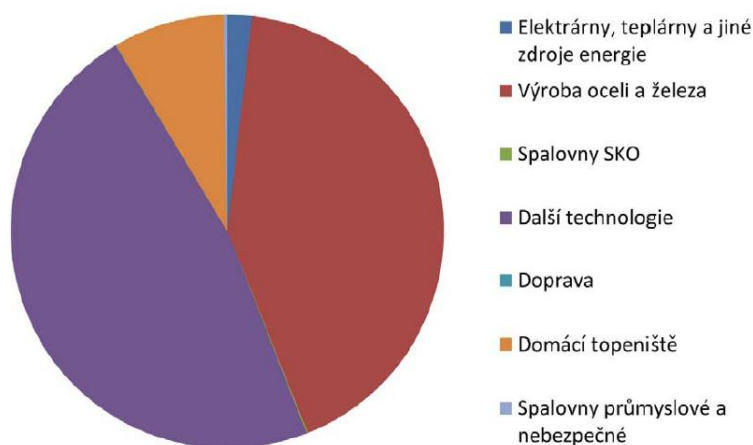
Zdroje emisí PCDD/F je možné rozdělit do dvou hlavních kategorií: antropogenní a přírodní.

Vznik PCDD/F v přírodě probíhá v důsledku erupce sopek, lesních požárů a obdobných tepelných dějů. Antropogenní vznik dioxinů je způsoben vlivem nedokonalého spalování rozličných materiálů obsahujících chlor. Mezi další antropogenní děje patří vedlejší produkty průmyslových procesů, například při výrobě chlorovaných uhlovodíků, trichlorfenolu a kyseliny trichlorfenylové a polychlorovaných bifenyly (PCB). Dioxiny nebyly nikdy záměrně vyráběny, vyjma malého množství pro laboratorní využití. [8]

Roční produkce dioxinů je v České republice okolo 1 kilogramu. Z tohoto množství je přibližně 175 gramů vyprodukovaných antropogenní činností. Ostatní emise jsou důsledkem přírodních procesů. V současnosti jsou dioxiny nejvíce produkovány během spalovacích procesů. Mezi tyto zdroje se řadí následující body:

- *spalovny komunálního odpadu;*
- *průmyslové závody, kde probíhají tepelné procesy – především výroba oceli a železa;*
- *doprava – během spalování paliv;*
- *domácí topeniště;*
- *výroba energie – spalování fosilních paliv.*

Na Obrázku 6 je zobrazeno porovnání antropogenních zdrojů dioxinů v ČR v roce 2005. Jak je patrné, největší produkce dioxinů vzniká při výrobě oceli a železa (přibližně 40 %). Podíl spaloven průmyslového a nebezpečného odpadu při produkci dioxinů činí pouhý 0,1 %. [8]



Obrázek 6: Procentuální produkce dioxinu v ČR v roce 2005 [8].

1.1.1.4 Obsah PCDD/F ve spalínách

Obsah dioxinů a furanů ve spalínách se může velmi lišit. Jejich koncentrace je závislá především na vstupním materiálu a použité technologii během spalování. V Tabulce 2 je uveden přehled produkce PCDD/F v závislosti na vstupních materiálech. [1]

Tabulka 2: Přehled obsahu PCDD/F ve spalínách v závislosti na vstupním materiálu [1].

Spalování:	ng·m ⁻³
Uhlí	26,2 – 86,9
Dřevo	151 – 237
Městský odpad	251 – 398
Průmyslový odpad	0,1 – 2068
Nemocniční odpad	11,6 – 40,9
Vápenka	2 – 155

1.1.1.5 Zdravotní rizika PCDD/F

Přípustný denní příjem PCDD/F pro člověka neboli TDI (Tolerable Daily Intake) je podle Světové zdravotnické organizace stanovena na rozmezí 1 až 4 pg TEQ na 1 kg tělesné hmotnosti člověka. Působení dioxinů na člověka má za příčinu řadu vážných zdravotních poruch, z nichž nejzávažnější jsou ovlivnění hormonální činnosti, snížení imunity, vyvolání nádorových i nenádorových onemocnění a narušení tukového i sacharidového metabolismu. Dioxiny způsobují respirační, močové, neurotické i psychické potíže, dále mohou poškodit játra a řadí se mezi teratogenní látky, tj. látky poškozující plod. [9]

Krátkodobá expozice člověka vysokým dávkám se projevuje poškozením kůže, tzv. chlor-akné a může dojít i k poškození jater. Dlouhodobá expozice lidského organismu dioxinům vede k poškození imunitního, nervového a endokrinního systému a k poškození reprodukčních funkcí. [9]

Předpokládá se, že drtivou většinu PCDD/F přijme člověk potravou. Okolo 97,5 % pochází z masa a mléčných výrobků. Zbylou část PCDD/F přijme člověk inhalací z okolního prostředí. Vzduch slouží dioxinům a furanům jako nosné médium k přenosu od zdroje do potravního řetězce, a tedy i jeho kontaminaci. Příjem z pitné vody je téměř nulový, právě díky velmi malé rozpustnosti PCDD/F ve vodě. [9]

Procentuální vyjádření denního příjmu PCDD/F:

- *Potrava*: 98% denního příjmu
- *Vzduch*: 2% denního příjmu
- *Voda*: 0,01 % denního příjmu

V Tabulce 3 jsou uvedeny příklady zdrojů příjmu dioxinů pro člověka.

Tabulka 3: Zdroje příjmu dioxinů pro člověka [10].

Zdroje příjmu pro člověka	Konc. TEQ dioxinu v celé hmotě látky	Prům. denní příjem	Prům. denní příjem dioxinů
Ryba	1,2 ppt	6,5 g	7,8
Vzduch	0,095 pg/m ³	23 m ³	2,2
Voda	0,0056 ppq	1,4 l	0,008
Mléko	0,07 ppt	215 g	17,6
Mléčné výrobky	0,36 ppt	67 g	24,1
Vejce	0,14 ppt	29 g	4,1
Hovězí a telecí maso	0,48 ppt	77 g	37
Vepřové maso	0,26 ppt	47 g	12,2
Kuřecí maso	0,19 ppt	68 g	12,9

* *ppt* – parts per trillion, 10^{-12} – počet částic na jeden bilion

** *ppq* – parts per quadrillion, 10^{-15} – počet částic na jednu biliardu

Dioxiny patří mezi perzistentní organické látky, které mají tendenci dlouhodobě setrvávat v životním prostředí, a tedy i v lidském organismu. V Tabulce 4 jsou vypsány poločasy rozpadu několika vybraných kongenerů PCDD/F.

Tabulka 4: Poločas rozpadu kongenerů PCDD/F z lidského organismu [11].

Kongener	Vylučovací poločas (roky)
2378 - TCDD	6
2378 - TCDF	1,3
12378 - PeCDD	5
23478 - PeCDF	6,3
123478 - HxCDD	11
1234678 - HpCDD	9
OCDD	12

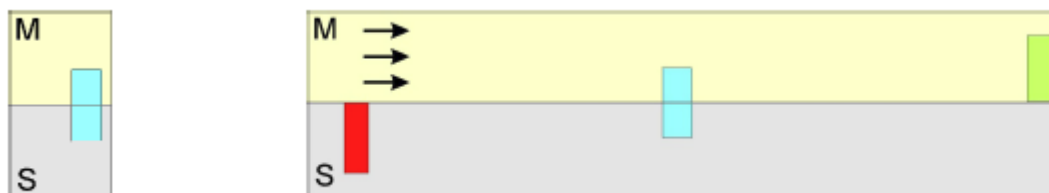
1.1.2 Možnosti analýzy polutantů

V následující části jsou popsány základní principy chromatografie a její klasifikace podle různých hledisek.

1.1.2.1 Chromatografie

Chromatografie je fyzikálně chemická metoda vhodná pro separaci a následnou analýzu složitých směsí. Principem této metody je separace složek směsi mezi dvěma nemísitelnými fázemi, tj. stacionární – nepohyblivou a nestacionární, resp. mobilní – pohyblivou. Tyto dvě fáze se od sebe odlišují fyzikálně-chemickými vlastnostmi. Princip funkce chromatografie je uveden na Obrázku 7.

Separace analytu se provádí na chromatografické koloně, kdy je analyt unášen mobilní fází a zároveň dělené složky analytu interagují se stacionární a mobilní fází. Analyty, které se poutají více ke stacionární fázi, se pohybují pomaleji a jsou zadržovány déle, než analyty, které se poutají ke stacionární fázi méně. Na základě tohoto principu dochází k separaci složek směsi. [12]



Obrázek 7: Princip chromatografie – interakce vzorku mezi mobilní a stacionární fází [12].

Mobilní fáze – jedná se o pohyblivou fázi v chromatografickém systému. Může jí být kapalina nebo plyn. Pokud je mobilní fáze kapalina, jedná se o kapalinovou chromatografii, je-li mobilní fáze plyn, pak se jedná o plynovou chromatografii.

Stacionární fáze – je fáze, která se v chromatografickém systému nepohybuje. Může se jednat o pevnou látku nebo o film kapaliny fixovaný na pevné látce.

Chromatografické metody lze dělit podle různých hledisek a faktorů. Dále jsou uvedena některá z možných hledisek. Jedná se o dělení dle [12]:

- způsobu provedení, tj. kolonová (sloupcová) vs. plošná (planární);
- povahy mobilní fáze, tj. plynová (GC – Gas chromatography) vs. kapalinová (LC – Liquid chromatography);
- principu separace, tj. rozdělovací vs. adsorpční vs. iontově výměnná vs. gelová;

- pracovního způsobu, tj. eluční (analytická chemie) vs. frontální vs. vytěšňovací;
- účelu, tj. analytická vs. preparativní (preparační).

Rozdělení chromatografických technik podle geometrie systému je uveden v Tabulce 5.

Tabulka 5: Klasifikace chromatografických metod podle geometrie systému [12].

Chromatografie	V kolonovém uspořádání	Kapalinová chromatografie – LC
		Plynová chromatografie – GC
	V plošném uspořádání	Papírová chromatografie (Paper chromatography - PC) <ul style="list-style-type: none"> - rozdělovací – stacionární fáze je kapalina zachycená v papíře a mobilní fáze je rovněž tekutina
		Tenkovrstvá chromatografie (Thin layer chromatography - TLC) <ul style="list-style-type: none"> - rozdělovací – stacionární fáze je kapalina zachycená na tenké vrstvě a mobilní fáze je také tekutina - adsorpční – stacionární fáze je tuhý absorbent, který je součástí tenké vrstvy a mobilní fáze je kapalná
		Vysokoúčinná tenkovrstvá chromatografie (High performance thin layer chromatography - HPTLC) <ul style="list-style-type: none"> - využívá účinné stacionární fáze o malé jednotné velikosti částic, instrumentaci pro automatické dávkování, vyvíjení (čerpadlo) a detekci

Rozdělení chromatografických technik podle mobilní fáze je uvedeno v Tabulce 6.

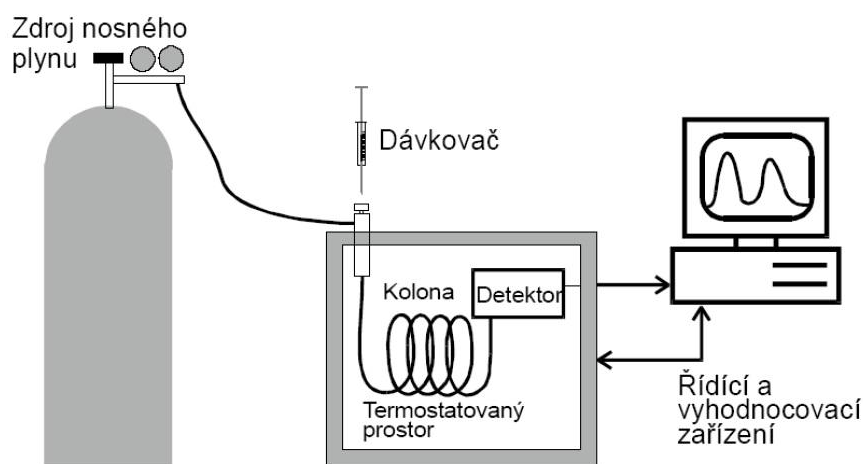
Tabulka 6: Rozdělení chromatografických technik podle mobilní fáze [12].

Mobilní fáze	Stacionární fáze	Chromatografická technika	Značení
Plyn (Plynová chromatografie - GC)	Kapalina	Plynová rozdělovací chromatografie	GLC
	Pevná látka	Plynová adsorpční chromatografie	GSC
Kapalina (Kapalinová chromatografie - LC)	Kapalina	Kapalinová rozdělovací chromatografie	LLC
		Gelová permeační chromatografie	GPC
	Pevná látka	Kapalinová adsorpční chromatografie	LSC
		Iontově výměnná chromatografie	IEC
	Kapalina	Papírová rozdělovací chromatografie	PC
		Tenkovrstvá rozdělovací chromatografie	TLC
	Pevná látka	Tenkovrstvá adsorpční chromatografie	TLC

1.1.2.2 Plynová chromatografie

Mezi přednosti této techniky patří jednoduchost, rychlost analýzy a malý objem vzorku potřebný k analýze. Hlavními komponentami plynového chromatografu jsou regulátor nosného plynu, nástřikový port, separační kolona, termostát a detektor. Plynový chromatograf je napojen na zdroj nosného plynu a k zařízení pro záznam a zpracování signálu. Výsledný záznam chromatografické analýzy se nazývá chromatogram. [12]

Plynová chromatografie bývá rozdělována na systém plyn – pevná látka (GSC) a na chromatografii plyn – kapalina (GLC). Mobilní fáze je zde představována nosným plynem. Průtok mobilní fáze musí být optimalizován tak, aby docházelo k co nejlepší separaci látek v koloně. Obecné schéma plynového chromatografu je uvedeno na Obrázku 8.



Obrázek 8: Obecné schéma plynového chromatografu [13].

1.1.2.3 Analytické stanovení dioxinů a furanů – analytická koncovka GC/MS

Americká agentura pro životní prostředí (EPA) vypracovala na základě zkušeností mnoha odborníků jednotnou metodiku na stanovení tetra- až okta-chlordibenzo-p-dioxinů a dibenzofuranů v půdě, sedimentech, vodě, biologických materiálech, olejích, zbytcích chemických reaktorů, popílku, papírenských odpadech, atd. Samostatnou skupinou analyzování matric jsou paliva, motorové oleje či transformátor oleje. V tomto případě se PCDD/F izolují z matric, které tyto látky dobře rozpouští. Pro tento účel byly vypracovány metodiky zakládající se na sloupcové chromatografii na SiO_2 , Florosolu a Al_2O_3 . [14]

Agentura pro ochranu životního prostředí (EPA) stanovila analytický postup pro stanovení dioxinů a furanů (č. 1613) [14]:

a) Extrakce:

- pevné vzorky – Soxhlet;
- kapalně vzorky – organickým rozpouštědlem v kontinuálním extraktoru;
- vzorky obsahující vodu – *Dean-Starkovou* extrakcí;
- biologické materiály – dichlormethanem;
- oleje – toluenem.

b) Extrakty jsou kyselé a zásaditě čištěny, sušeny.

c) Podrobeny sérii kolonových čistících procesů.

d) GS/MS analýza, C¹³ použití značených derivátů PCDD/F jako standardů.

e) Výťažnost analytických postupů se stanovují pomocí C¹³ značených derivátů PCDD/F.

1.2 Legislativa

V posledních letech je snaha omezit vznik škodlivých látek PCDD/F, NO_x, SO_x, POP a jejich následnému šíření do životního prostředí. Spalovny odpadů a zařízení pro spoluspalování odpadů musí mít pro svůj provoz povolení podle zákona o ochraně ovzduší, ve kterém jsou uvedeny emisní limity pro znečišťující látky vypouštěné do ovzduší a další podmínky provozu.

Do 1.9.2012 byl platný zákon č. 86/2002 Sb., o ochraně ovzduší, který byl od data svého vydání několikrát novelizován (celkem 27 změn). Spalovny odpadů byly dle § 4 odst. 8 zákona č. 86/2002 Sb. zařazeny do kategorie zvláště velkých a velkých stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší a podle druhu spalovaných odpadů byly rozlišovány na spalovny nebezpečného odpadu, spalovny komunálního odpadu a spalovny jiného než nebezpečného a komunálního odpadu. Do kategorie zvláště velkých stacionárních zdrojů byly zařazeny spalovny nebezpečného odpadu, jejichž jmenovitá provozní kapacita množství odstraňovaného odpadu byla větší než 10 tun za den, spalovny komunálního odpadu se jmenovitou provozní kapacitou větší než 3 tuny za hodinu a spalovny jiného odpadu se jmenovitou provozní kapacitou větší než 50 tun za den. Emisní limity a provozní podmínky pro spalovny odpadů a zařízení pro spoluspalování odpadů byly uvedeny v prováděcím právním předpise – v nařízení vlády č. 354/2002 Sb. (novela č. 206/2006 Sb.). Nařízení vlády č. 354/2002 Sb. vycházelo ze Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/76/ES o spalování odpadů. Emisní limity byly

stanoveny pro základní znečišťující látky, tj. pro tuhé znečišťující látky (TZL), organické látky v plynné fázi vyjádřené jako celkový organický uhlík (TOC), plynné sloučeniny chloru vyjádřené jako HCl, plynné sloučeniny fluoru (HF), oxid uhelnatý (CO), oxid siřičitý (SO₂), oxid dusnatý a dusičitý vyjádřené jako NO₂, a dále pro těžké kovy (Cd, Tl, Hg, Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V) a dioxiny a furany. Emisní limit pro dioxiny a furany (PCDD+PCDF) byl stanoven ve výši 0,1 ng TE·m⁻³ jako limit z průměrných hodnot součtového obsahu polychlorovaných dibenzodioxinů a dibenzodifuranů naměřených ve vzorku odebraném během období nejméně 6 hodin a nejvýše 8 hodin, v němž jsou jednotlivé složky přepočteny pomocí koeficientů ekvivalentu toxicity (TE) podle přílohy č. 1 k nařízení vlády č. 354/2002 Sb. [15]

V příloze č. 4 k nařízení vlády č. 354/2002 Sb. byly uvedeny limitní hodnoty koncentrací znečišťujících látek pro vody vypouštěné ze zařízení na čištění odpadních plynů pro celkové suspendované tuhé látky, těžké kovy (Hg, Cd, Tl, As, Pb, Cr, Cu, Ni, Zn) a dioxiny a furany. Limitní hodnota pro dioxiny a furany byla stanovena ve výši 0,3 ng TE/l.

Dne 17.12.2010 byla v Úředním věstníku Evropské unie vydána Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2010/75/EU ze dne 24. listopadu 2010 o průmyslových emisích (integrované prevenci a omezování znečištění). V příloze VI Směrnice jsou uvedena Technická ustanovení týkající se zařízení na spalování odpadu a zařízení na spalování odpadu rozdělená celkem na osm částí: Konkrétně se jedná o: část 1 – Definice; část 2 – Ekvivalenty toxicity dibenzodioxinů a dibenzodifuranů; část 3 – Mezní hodnoty emisí vypouštěných? Do ovzduší pro zařízení na spalování odpadu; část 4 – Stanovení mezních hodnot emisí vypouštěných? do ovzduší pro spalování odpadu; část 5 – Mezní hodnoty emisí pro vypouštění odpadních vod z procesů čištění odpadních plynů; část 6 – Monitorování emisí; část 7 – Vzorec pro výpočet emisních koncentrací při standardní procentní koncentraci kyslíku a část 8 – Posouzení dodržování mezních hodnot emisí. [15]

Směrnice o průmyslových emisích byla implementována do nového zákona o ochraně ovzduší č. 201/2012 Sb., který nabyl účinnosti dne 1.9.2012. V novém zákoně o ochraně ovzduší je nově zaveden pojem tepelné zpracování odpadu, místo původního pojmu spalování odpadu. Spalovny odpadů jsou tedy stacionární zdroje, v nichž je tepelně zpracováván odpad. Tepelné zpracování odpadu ve spalovnách je podle nového zákona o ochraně ovzduší č. 201/2012 Sb. vyjmenovaným stacionárním zdrojem bez uvedené kapacity zařízení. Nový zákon o ochraně ovzduší již tedy nerozděluje zdroje znečišťování ovzduší na jednotlivé kategorie, tj. na zvláště velké, velké, střední a malé zdroje, ale zdroje jsou nově rozdělené na vyjmenované stacionární zdroje v příloze č. 2 k zákonu č. 201/2012 Sb. a nevyjmenované stacionární zdroje. Specifické emisní limity a technické podmínky provozu pro zařízení, v nichž

je tepelně zpracováván odpad, jsou uvedeny v prováděcím právním předpise, tj. ve vyhlášce č. 415/2012 Sb., o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší, který nabyla účinnosti dne 1.12.2012. V části I přílohy č. 4 k vyhlášce č. 415/2012 Sb. jsou uvedeny specifické emisní limity a v části II přílohy č. 4 Technické podmínky provozu. Emisní limity jsou stanoveny pro stejné znečišťující látky jako v předchozí právní úpravě, emisní limit pro PCDD/F zůstává ve stejné výši $0,1 \text{ ng TEQ} \cdot \text{m}^{-3}$. [15]

Přípustné hodnoty znečištění v odpadních vodách z čištění plynů u spaloven odpadu již nejsou součástí právních předpisů na ochranu ovzduší, ale jsou uvedeny v části B přílohy č. 1 k nařízení vlády č. 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, v platném znění (změny č. 229/2007 a č. 23/2011 Sb.). Limitní hodnoty koncentrací znečišťujících látek pro vody vypouštěné ze zařízení na čištění odpadních plynů ze spaloven odpadů i výčet sledovaných ukazatelů jsou shodné s původním zněním v příloze č. 4 k nařízení vlády č. 354/2002 Sb. Součet dioxinů a furanů, jako součet množství jednotlivých látek, násobený koeficientem ekvivalentu toxicity (koeficient ekvivalentu toxicity je uveden ve vysvětlivce č. 15 k tabulce) zůstává ve výši $0,3 \text{ ng TE/l}$. [15]

Spalovny odpadů nebo zařízení na spalování odpadů o kapacitě větší než 10 tun denně v případě spalování nebezpečného odpadu nebo kapacitě větší než 3 tuny za hodinu v případě spalování komunálního odpadu nebo o kapacitě větší než 50 tun denně v případě spalování odpadu neklasifikovaného jako nebezpečný odpad spadají pod zákon č. 76/2002 Sb., o integrované prevenci. To znamená, že povolení nutná k provozu těchto zařízení podle zákona o ochraně ovzduší, zákona o vodách a ostatních zvláštních právních předpisů se nevydávají jako samostatná povolení, ale jsou součástí integrovaného povolení. Cílem zákona o integrované prevenci je dosáhnout ochrany životního prostředí jako celku, tj. současně pro všechny složky životního prostředí (ovzduší, voda, půda, odpady, hluk). [15]

1.3 Technologie ve spalovnách

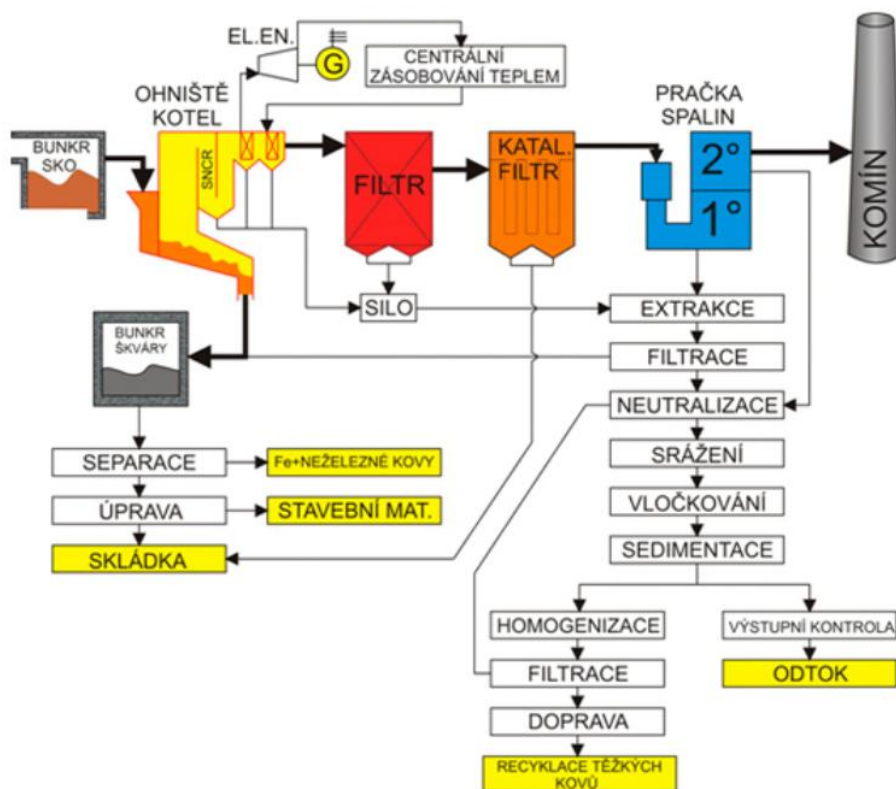
Výstavba nových spaloven, ale i provozování stávajících spaloven komunálních a zvláště nebezpečných odpadů, je již v současné době povolena jen tehdy, pokud je zajištěno požadované vyčištění spalin. Z hlediska kontaminace spalin je mimořádně nebezpečná přítomnost halogenovaných polyaromatických sloučenin, které vykazují vysokou toxicitu.

Většina spaloven je vybavena primárním spalovacím zařízením a dospalovací komorou, následuje utilizace tepla a linka čištění spalin. Ze zákona musí spalovny dodržovat předepsanou teplotu v dospalovací komoře a dobu zdržení spalin při této teplotě. [16]

Systém čištění spalin je nejčastěji vícestupňový, složený z tkaninového filtru pro separaci tuhých emisí a absorpčních technologií pro separaci plynných emisí. Jednostupňové systémy čištění spalin používají absorpční zařízení i pro separaci tuhých emisí, tyto systémy již obtížně plní stávající emisní limity. Používá se také „suchá“ metoda čištění spalin pracující na principu sorpce nežádoucích složek na pevném sorbentu dávkovaného do proudu spalin před tkaninovým filtrem. Existuje i „polosuchá“ technologie spočívající v nástřiku vápenného mléka do proudu spalin v kontraktoru s následným odloučením vzniklého produktu v tkaninovém filtru. [16]

1.3.1 Popis spalovny komunálního odpadu

Jednotlivé technologické kroky probíhající ve spalovně komunálního odpadu jsou shrnuty a popsány v následujícím textu. Pro lepší názornost je zde také uvedeno schéma spalovny komunálního odpadu – viz Obrázek 9.



Obrázek 9: Příklad technologického řetězce s odvodem vyčištěných odpadních vod [18].

1. Bunkr SKO – Odpad, který do spalovny dovážejí svozové vozy, je shromažďován v tzv. bunkru (viz Obrázek 10). Tady se skladuje a připravuje pro vstup do ohniště kotle, kam se dopravuje pomocí speciálně konstruovaných jeřábů. Dochází zde k průběžné homogenizaci odpadů.



Obrázek 10: Pohled do bunkru zařízení – Termizo a.s. Liberec [18].

2. V další fázi zpracování, jsou odpady přemísťovány pomocí jeřábů do vstupní násypky roštového ohniště (viz Obrázek 11).



Obrázek 11: Nabírání odpadu – Termizo a.s. Liberec [17].

3. Ohniště/kotel – V ohništi probíhá proces spalování odpadu při teplotách v rozmezí od 850 °C do 1100 °C. Směsný komunální odpad hoří sám, tudíž není nutné k němu přidávat žádné palivo. Pouze při zahájení provozu spalovny fungují omezenou dobu podpurné hořáky. Tato provozní situace nastává obvykle jen několikrát v roce, a to

většinou po plánovaných technologických odstávkách. Většina spaloven ve světě i v České republice je vybavena roštovými ohništi. Jednotlivé segmenty roštu jsou konstruovány tak, že umožňují prostup spalovacího vzduchu do ohniště a zároveň zajišťují postup odpadu od jeho vstupu do ohniště až po výstup spáleného odpadu. V kotli předávají spaliny své teplo vodě a je tak vyráběna pára. Na vhodném místě kotle je do spalin dávkován redukční prostředek, který zajišťuje přeměnu oxidů dusíku na molekulární dusík. Ohniště a kotel musí být konstruovány tak, aby doba zdržení vznikajících spalin byla minimálně dvě vteřiny, a to při teplotě alespoň 850 °C. Toto je zákonná podmínka a při jejím dodržení je zaručena úplná destrukce všech organických složek. Kotel spalovny komunálního odpadu je situován nad vlastním ohništěm, které je umístěno v jeho spodní části (viz Obrázek 12). [17,18]



Obrázek 12: Stěna kotle nad ohništěm - místo vstřiku redukčního prostředku; spalovna Termizo a.s. [18].

4. Vzniklé spaliny postupují kotlem a postupně se ochlazují až na cca 180 °C až 220 °C, tj. výstupní teplota spalin z kotle. Uvolněné teplo ze spalin je využíváno pro výrobu páry, která je následně vedena do turbogenerátoru, kde je vyráběna elektrická energie. Na Obrázku 13 je zobrazena strojovna turbogenerátoru společnosti Termizo a.s.



Obrázek 13: Strojovna turbogenerátoru Termizo a.s. Liberec - výroba elektřiny a tepla [18].

5. Vystupující pára z turbogenerátoru je dále vedena do technologických procesů nebo do soustavy zásobování teplem, kde je její zbytková energie zpravidla převedena do vody vytápějící obytné zástavby.
6. Škvára z vyhořelých odpadů je z roštového ohniště dopravována do tzv. bunkru škváry. Do tohoto místa je rovněž přiváděn „vypraný“ popílek, zbavený solí a těžkých kovů. Následuje separace železných a barevných kovů. Po jejich vytrídění se škvára odváží buď na skládku, nebo k dalšímu využití.
7. Po opuštění kotle jsou spaliny přiváděny do filtrační jednotky, kde je odstraněn popílek. Elektroodlučovač neboli elektrofiltr například zachycuje popílek tak, že získá nejdříve vlivem elektrického pole elektrický náboj a pak se působením elektrostatické síly usazuje na usazovací elektrodě, ze které je pravidelně odseparován a odváděn z filtru. Elektrické pole je vytvořeno stejnosměrným napětím o 30 až 100 kV. Místo elektroodlučovače je možné také použít textilní, tzv. rukávcový filtr.
8. Odloučený popílek je odváděn do tzv. sila popílku, odkud je veden k extrakci („vypírce“) těžkých kovů a solí. Jako extrakční látka slouží kyselina z prvního stupně pračky spalin.
9. Upravený popílek je přes speciální filtr přiváděn do bunkru škváry. Filtrát je pak, spolu s pracími vodami z dalších stupňů pračky spalin, přiváděn k procesu číření, tj. úpravy pracích vod.
10. Po opuštění odlučování tuhého úletu jsou spaliny přivedeny do tzv. katalytického filtru (viz Obrázek 14), kde jsou zbaveny zbytkového popílku a kde probíhá katalyticko-oxidační destrukce látek typu PCDD/F, tzv. dioxinů a furanů. Tento procesní krok má za následek téměř dokonalou destrukci PCDD/F, a to až na zlomky legislativního limitu.

Zde odloučený zbytkový popílek (jedná se o malá množství v řádu kg za hodinu) je určen pro skládkování na skládkách odpadů odpovídající kategorie.



Obrázek 14: Katalytický filtr spalovny Termizo a.s. - nalevo od komínů [18].

11. Po katalytickém filtru procházejí spaliny několikastupňovou pračkou spalin, kde jsou škodliviny pomocí zpravidla chemicko-fyzikální absorpce převedeny do prací vody.
12. Prací vody z prvního stupně pračky spalin (viz Obrázek 15) se používají na extrakci solí a těžkých kovů z popílku a posléze jsou spolu s pracími vodami ostatních stupňů pračky čiřeny, tzn., že jsou nejprve neutralizovány, poté je do nich dávkován patřičný koagulant, přičemž vznikají vločkové útvary, které následně sedimentují a jako poslední krok následuje filtrace zbylých nečistot, které nebyly odstraněny sedimentací. Produktem procesu čiření je upravená prací voda, která se odvádí buď do kanalizace, nebo do vodoteče. [18]



Obrázek 15: Pračka spalin Termizo a.s. Liberec [18]

Vyčištěné prací vody z procesu čištění spalin je možné rovněž odpařit. Používá se k tomu způsob dávkování do proudu horkých spalin ve speciálním reaktoru, tzv. rozprašovací sušárně. Látky, které byly ve vodě obsaženy, se procesem vysuší a mohou se buď dále použít, nebo se skladují. [17]

Prakticky všechny spalovny nemají ve svém areálu příliš prostoru a instalace jakéhokoliv dalšího zařízení přináší velké dispoziční problémy. Mnoho spaloven má problémy s trvalým dodržováním emisních limitů pro zákonem stanovené polutanty. Při návrhu řešení separace dioxinů je tudíž nutno zajistit i reálné dodržování emisních limitů a řešit komplexně situaci celé spalovny.

1.3.2 Odstraňování dioxinů a furanů ze spalin

Pro separaci dioxinů se nejčastěji používají technologie využívající adsorpce. Využívají se různé sorbenty nejčastěji na bázi aktivního uhlí a různé systémy kontaktu spalin se sorbentem. Dioxiny a furany se ve spalinách vyskytují ve dvou fázích, a sice menší část se vyskytuje v plynné fázi a větší část PCDD/F je absorbována na prachové částice. Níže jsou popsány technologie čištění dioxinů a furanů ze spalin.

1. Technologie pro čištění pevné fáze ze spalin

K hrubému přechištění spalin od tuhých znečišťujících látek dochází již v kotli, kde se využívá odpadní teplo vzniklé při spalování odpadů pro výrobu přehřáté páry, která se dále může využít k získání tepelné nebo elektrické energie. Kotel se skládá z ekonomizéru, výparníku a přehříváku. Jedná se o soustavu trubek, na kterých ulpívají největší částice. Toto hrubé předčištění však stále nevyhovuje emisním limitům pro koncentrace tuhých znečišťujících látek, tj. $10 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ v koncových spalinách u spaloven komunálních odpadů. Používají se tedy další technologie pro čištění spalin. V největší míře se jedná o [16]:

- *elektrostatické odlučovače (filtry) – ESP*

Fungují na principu elektrostatického nabíjení částic a elektrostatické přitažlivosti. Jejich účinnost při odstraňování popílku je nejvíce ovlivněna měrným elektrickým odporem popílku. Tato technologie se provozuje v rozmezí teplot od 160 °C do 260 °C. Nejvíce se využívají pro odstraňování větších částic, pro submikronové částice mají již malou účinnost.

- *cyklony a multicyklony*

Podstatou této technologie je využívání odstředivých sil pro odstranění prachových částic. Multicyklony se skládají z většího počtu cyklonových jednotek. Proud spalin vstupuje kolmo do separátoru a vystupuje středem, přičemž jsou částičky popílku hnány odstředivou silou na stěny cyklonu, kde jsou odlučovány. Cyklony jsou rovněž použitelnou technologií na odstraňování větších částic ze spalin.

- *keramické filtry*

Jejich materiálové složení dovoluje práci při vyšších teplotách, může být tedy umístěna blíže ke spalovacímu prostoru. Opět se jedná o technologii, která vykazuje menší účinnost při odstraňování submikronových částic.

- *tkaninové filtry*

V nejznámějším uspořádání jsou jako rukávcové filtry. Tato technologie umožňuje snížení emisí prachu na velmi malé hodnoty. Je použitelná pro větší spektrum velikosti částic. Filtrační materiál musí vykazovat dostatečnou tepelnou, fyzikální i chemickou odolnost. Během provozu tkaninových filtrů dochází vlivem usazování a hromadění částic k nárůstu tlakové ztráty na filtru. Tento provozně nežádoucí efekt se eliminuje během regenerace filtru, a to např. mechanickým „oklepáním“ nebo tlakovým pulsem vzduchu. Výměna filtru nastává v případě jeho poškození nebo v případě překročení jeho životnosti. U tkaninových filtrů se provádí pravidelná kontrola odchylek poklesu tlaku, vizuální kontrola, mikroskopická analýza, výstupní složení spalin a další.

- *ionizační mokré pračky*

Tento systém je kombinací elektrostatického filtru a pračky, tzv. „scrubru“. Výhodou tohoto systému je skutečnost, že jejich provoz vyžaduje malé množství elektrické energie a vykazují vysokou účinnost odstraňování menších částic (řádově mikrony). [16]

II. Technologie pro čištění plynné fáze ze spalin

Systémy pro čištění pevné fáze ze spalin nemohou dosáhnout emisních limitů, a proto je zapotřebí dalších metod pro dosažení požadovaných emisních hodnot. Bylo tedy nutné vyvinout další stupně čištění pro plynnou fázi. V níže uvedeném bloku je popsáno čištění spalin pomocí selektivní katalytické redukce NO_x spolu se selektivní

oxidací dioxinů DeNO_x/DeDiox, adsorpční metody, katalytický filtr Remedía D/F a Adiox®. [16]

- *Selektivní katalytická redukce NO_x spolu se selektivní oxidací dioxinů – DeNO_x/DeDiox*

K zajištění těchto funkcí je zapotřebí instalovat do trasy systému čištění spalin oddíl se dvěma katalyzátory. Jeden vhodný pro redukci oxidů dusíku a druhý pro oxidaci dioxinů.

Selektivní katalytická redukce je katalytický proces, během kterého se amoniak ve směsi se vzduchem (redukční činidlo) přidává do spalin a prochází přes katalyzátor. Při výrobě katalyzátorů jsou používány vzácné kovy, zejména platina, rhodium a oxid titaničitý. Pro rozklad dioxinů se nejčastěji používá TiO₂. Amoniak s oxidy dusíku prochází katalyzátorem a následnou reakcí vzniká dusík a vodní páry. Rozklad dioxinů a furanů je doprovázen vznikem minimálního množství chlorovodíku. Nicméně toto množství je zanedbatelné a tak není zapotřebí dalšího stupně čištění, resp. dalšího čistícího zařízení.

DeNO_x/DeDiox vyžadují ke svému efektivnímu chodu rozmezí teplot od 180 °C do 450 °C. V současnosti většina systémů pracuje v rozsahu teplot 230 °C až 350 °C, nižší provozní teploty zpomalují transformaci oxidů dusíku. Naopak vyšší teploty mají za následek zkrácení životnosti katalyzátorů a mohou vést až ke zvýšení koncentrace NO_x ve spalinách.

Technologie umožňuje značné snížení emisí NO_x a vykazuje jejich účinnost odstranění přibližně 90 %. Pro dioxiny vykazuje tato metoda účinnost odstranění až 98 % a více. Toto zařízení tak umožní splnění emisních limitů stanovené legislativou. [16]

- *Adsorpční metody (nástrik sorbentu do spalin nebo použití pevného lože se sorbentem)*

Adsorbční metoda spočívá v přidávání prvků (činitel/sorbent), na které se dioxiny a další nebezpečné látky, jako např. rtuť, váží a poté jsou zachyceny pomocí filtru a odstraněny z proudu spalin. Optimální využití adsorpčních činidel je závislé na dvou základních předpokladech, kterými jsou: vysoká adsorpční kapacita, která odpovídá velikosti aktivního povrchu dané látky, a požadavek na konstrukční parametry zařízení, které by měly umožňovat dosažení vysokých hodnot mezifázového rozhraní.

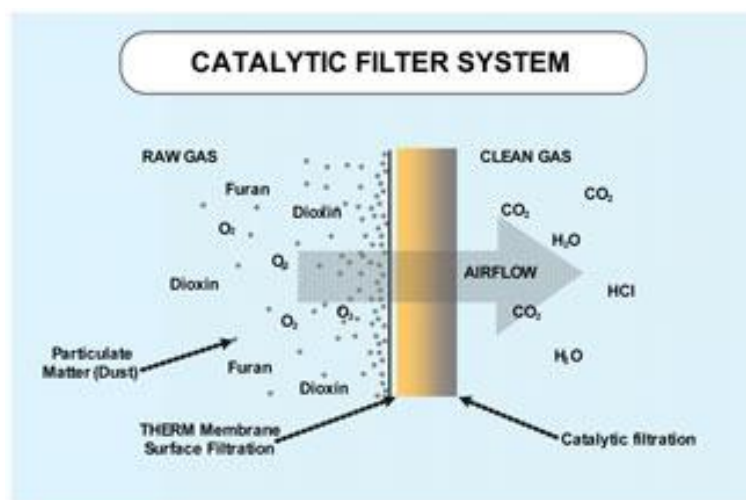
Pokud je nutné spaliny čistit při vyšších teplotách, tedy více než 200 °C, je nutné použít nehořlavý sorbent. Mohou být použity například minerální sorbenty jako mordent a zeolity.

Tato technologie nevede k přímé destrukci dioxinů ze spalín. Dojde pouze k jejich odstranění zachycením na sorbentu, a tudíž ke vzniku poměrně velkého množství nebezpečného odpadu, s kterým musí být poté náležitě nakládáno. [16]

- *Katalytická filtrace REMEDIA D/F*

Remedia katalytický filtr je technologie vycházející ze zkušeností používané technologie selektivní katalytické redukce NO_x, sloužící k odstranění a destrukci POP ze spalín. Ochranný název této technologie vyvinuté společností W. L. GORE & Associates GmbH je REMEDIA™ D/F Catalytic Filter System.

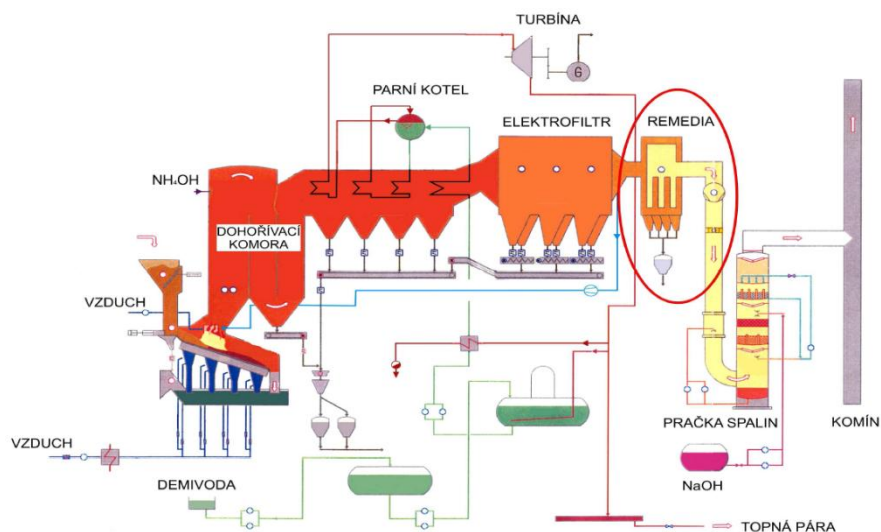
V principu se jedná se o katalytický filtr tvořený dvěma vrstvami - vnější filtrační vrstvou, kterou představuje membrána z polytetrafluorethenu (PTFE) pod obchodním názvem GORE-TEX® membrána a vnitřní vrstvou expandovaného PTFE – plstnatého vláknitého materiálu, na kterém je nanesen katalyzátor, patentovaného pod ochranným označením RASTEX®. Vnější PTFE membrána zachycuje submikronové pevné částice, na jejichž povrchu jsou přítomny nejen organické látky, ale i kovy. Vnitřní plstnatý materiál brání vnitřní difuzi částic, propustný je ale pro plynnou fázi (viz Obrázek 16). [19]



Obrázek 16: Princip funkce katalytického filtru REMEDIA [22].

Katalyzátor je na bázi $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$, WO_3 nanesený na vnitřním plstnatém materiálu, destruuje organické látky typu POP na oxid uhličitý, vodu a kyselinu chlorovodíkovou. Tento katalytický filtr plní dvě základní funkce, kterými jsou povrchová filtrace spalin a katalytická destrukce organických látek. Odlučovací schopnost vnější filtrační membrány je uváděna vyšší než 99,95 %. Tato vrstva také zabraňuje otravě katalyzátoru. Při odstavení a spouštění spalovacích zařízení vznikají na filtru kyselé kapky obsahující i těžké kovy. Vzniklé kapky nemohou proniknout hydrofobní strukturou PTFE vnějšího filtru a způsobit otravu katalyzátoru na vnitřní plstnaté vrstvě. Pracovní rozmezí teplot pro tuto technologii se udává od 140 °C do 260 °C, přičemž výrobce udává, že teplota by neměla klesnout pod 180 °C. [19]

V České republice je tato technologie používána ve spalovně komunálního odpadu v Termizo a.s. Liberec, spalovně nebezpečného odpadu v Novém Jičíně a ve spalovně nebezpečného odpadu při krajské nemocnici v Pardubicích. Schéma spalovny, včetně Termizo a.s. v Liberci je zobrazeno na Obrázku 17.



Obrázek 17: Schéma spalovny společnosti Termizo a.s. v Liberci a umístění katalytického filtru Remedie [17].

- **ADIOX®**

Podstatou této technologie je schopnost plastů absorbovat relativně velké množství dioxinů v rozmezí teplot 60 °C až 70 °C. Pokud ale teplota jen nepatrně vzroste, nebo se sníží koncentrace dioxinů ve spalinách, mohou se již absorbované dioxiny uvolňovat. Tento efekt je nazýván „memory effect“.

Plasty jsou široce používané v technologiích čištění spalin, hlavně díky výborné odolnosti vůči korozi.

Nový materiál ADIOX® se skládá z polymerové matrice (polypropylenu - PP), ve které jsou obsaženy částice uhlíku. Nejprve jsou dioxiny adsorbovány na polymer, a poté difundují na povrch uhlíkatých částic, kde jsou již nenávratně navázány. Polymer navíc působí jako zábrana, která brání uhlíku adsorpci jiných látek, takže zůstává „volný - přípustný“ pro dioxiny.

ADIOX® může být použit jako výplň mokrých scrubů nebo jako suchý adsorbent. Dosažená účinnost při odstranění dioxinů ze spalin je při použití suchého adsorbentu zhruba 70 % a u druhé varianty je účinnost odstranění ještě vyšší, a to až 97,5 %.

Předpokládaná životnost materiálu ADIOX® je 2 až 4 roky. Životnost závisí především na způsobu použití v procesu čištění spalin a na výši vstupní koncentrace PCDD/F ve spalinách. Mezi výhody se řadí absence tlakové ztráty a neklesající účinnost. Nevýhodou této technologie je, že v některých případech je použitý materiál skladován jako nebezpečný odpad. [20]

1.3.3 Spalovny komunálního odpadu v ČR

V České republice jsou v současnosti v provozu tři spalovny komunálního odpadu – Pražské služby a.s. v Praze, Termizo a.s. v Liberci a SAKO a.s. v Brně. Ve všech třech se odpad využívá pro výrobu elektrické energie. Spaloven průmyslového a zdravotnického odpadu je v ČR celkem 31.

První moderní zařízení na energetické využití odpadů bylo budováno od osmdesátých let minulého století v Brně. Zařízení v Praze se budovalo velmi dlouho, ještě v období socialistického Československa, a bylo zprovozněno až v letech 1996 – 1998. Na podzim roku 1999 bylo uvedeno do provozu nové zařízení na energetické využívání odpadů v Liberci, které nese nejpřísnější měřítko ohledně koncepce, architektonického zpracování, a v neposlední řadě ohledně instalovaného technologického řetězce. [21]

Srovnání s Evropou

Všechna česká zařízení vykazují energetickou účinnost s rezervou větší než 0,65. Celkem bylo do konce roku 2007 hodnoceno 232 evropských zařízení, z toho 27 % zařízení na spalování nemohlo prokázat energetickou účinnost v hodnotě 0,6. [21]

Zajímavostí může být, že 57 % francouzských zařízení nedosáhne limitní hodnoty účinnosti 0,6. Důvodem může být chybná strategie ohledně umísťování spaloven mimo obytné zástavby a i mimo dosah průmyslových odběratelů tepelné energie, čímž je znemožněna rovnoměrná výroba a dodávka tepla koncovým uživatelům. [21]

1.4 Odpady

České domácnosti produkují stále více komunálního odpadu. Zatímco v roce 2007 připadalo na jednoho obyvatele České republiky zhruba 290 kg komunálního odpadu, v roce 2010 to bylo již 320 kg a za rok 2011 připadá na obyvatele dokonce 350 kg komunálního odpadu.

V roce 2010 bylo nakládáno celkem s 28 mil. tun odpadu. Z tohoto množství bylo 10 mil. tun znovu využito (36 %), 5,4 mil. tun odstraněno (19 %) a s 12,6 mil. tunami odpadu bylo naloženo jinými způsoby nakládání (45 %). Celkové množství odpadu, s nímž bylo nakládáno, se oproti roku 2009 prakticky nezměnilo. Nárůst byl zaznamenán u znovu využívání odpadu, a to o 20 %. [21]

V roce 2010 byl zaznamenán 30 % nárůst ve způsobech nakládání v energetickém využívání odpadu, kompostování i zpracování elektroodpadu oproti roku 2009. Naopak poklesy byly zjištěny v odstraňování spalováním, a to o 26 %, ve využívání odpadů na terénní úpravy (o 22 %) a skládkování (o 2 %).

Patrný je vzrůstající trend, kdy v roce 2010 dosáhla celková produkce odpadů v ČR 24,1 mil. tun. Oproti roku 2009, kdy produkce dosáhla 24,2 mil. tun, se jedná o pokles o 0,5 %. Z celkového množství vyprodukovaného odpadu tvořil nebezpečný odpad 1 371 tis. tun. V Tabulce 7 je uvedeno množství odpadu zpracovaného v spalovně komunálního odpadu Liberec. [21]

Tabulka 7: Množství zpracovaného odpadu ve společnosti Termizo a.s. Liberec [17].

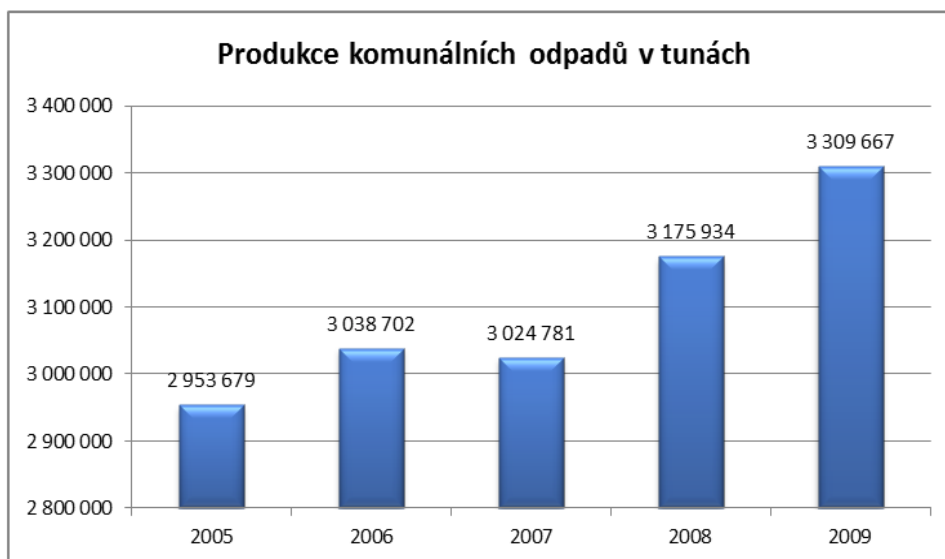
Rok	Množství [t]
2000	74 283
2001	82 940
2002	96 580
2003	91 060
2004	92 260
2005	93 063
2006	89 860
2007	91 165
2008	91 913
2009	96 810
2010	98 750

Tabulka 8 ukazuje složení jednotlivých druhů odpadů za rok 2010 zjištěné ve spalovně komunálního odpadu v Liberci provozované společností Termizo a.s.

Tabulka 8: Balance dominantních druhů odpadů za rok 2010 ve společnosti Termizo a.s. Liberec [17].

Název	Množství [t]
Směsný komunální odpad	78 657
Objemný odpad	5 617
Plastový odpad	4 091
Směsné obaly	2 620
Odpady z mechanické úpravy	1 836
Kompozitní tkaniny	911
Papírové a lepenkové obaly	561
Plasty	386
Dřevo	328
Odpady textilních vláken	274
Biologicky rozložitelný odpad	254

Na Obrázku 18 je zobrazena celková produkce komunálního odpadu v České republice za jednotlivé roky. Je zde vidět tendence zvyšování objemu v produkci komunálního odpadu. V roce 2009 bylo vyprodukováno o 10,8 % než v roce 2005. [21]



Obrázek 18: Produkce komunálních odpadů v ČR 2009 [21].

1.5 Adsorpce

Adsorpce je separační proces, který je založen na principu hromadění plynné látky ze směsi plynů nebo rozpuštěné látky v kapalině na povrchu pevné látky vlivem mezipovrchových přitažlivých sil.

Průběh adsorpce je charakterizován adsorpční rovnováhou, která určuje maximální množství látky, které je za daných podmínek možné adsorbovat a rychlostí adsorbce (kinetikou), která určuje rychlost tohoto děje. [23]

Adsorpční rovnováhy

Látka adsorbující se na pevnou látku z plynné fáze, vytváří na povrchu pevné látky zpravidla tenkou povrchovou vrstvu. Pevná fáze se nazývá adsorbent a adsorbovaný plyn se nazývá adsorbát.

Množství adsorbátu je nejčastěji vyjádřeno:

- bezrozměrným hmotnostním poměrem a

$$a = \frac{\text{hmotnost adsorbátu}}{\text{hmotnost adsorbentu}} = \frac{m_{\text{adsorbát}}}{m_{\text{adsorbent}}}$$

- látkovým množstvím adsorbátu připadajícím na jednotkovou hmotnost adsorbátu [$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$]

$$a_n = \frac{n_{\text{adsorbát}}}{m_{\text{adsorbent}}}$$

- objemem plynu za specifikovaných podmínek (nejčastěji při teplotě $T_{\text{ref}} = 273,15 \text{ K}$ a tlaku $p_{\text{ref}} = 101,325 \text{ kPa}$) adsorbovaných na jednotkovou hmotnost adsorbátu [$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$]

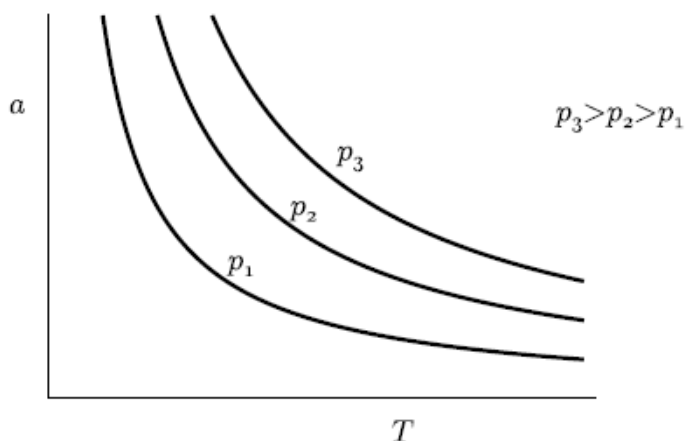
$$a_v = \frac{V_{\text{adsorbát}}(T_{\text{ref}}, p_{\text{ref}})}{m_{\text{adsorbent}}}$$

- je-li známa velikost povrchu absorbentu, může se vyjádřit množství absorbentu také jako:

$$a_A = \frac{\text{hmotnost adsorbátu}}{\text{hmotnost adsorbentu}} = \frac{m_{\text{adsorbát}}}{A}$$

Kvalitativní popis adsorpce:

Adsorpční izoterma – vyjadřuje závislost adsorbovaného množství složky plynu na jejím parciálním tlaku za konstantní teploty. S tlakem se adsorbované množství monotónně zvětšuje (viz Obrázek 19). [23]



Obrázek 19: Adsorpční izotermy [23].

Adsorpční izobara – vyjadřuje závislost adsorbovaného množství látky na teplotě konstantního parciálního tlaku tohoto plynu. S teplotou se adsorbované množství plynu snižuje.

Adsorpční izostera – udává závislost parciálního tlaku plynu na teplotě při konstantním adsorbovaném množství.

Kvantitativní popis adsorpční izotermy:

Kvantitativně se nejčastěji popisuje adsorpce prostřednictvím rovnice pro adsorpční izotermu. V případě čistých plynů se v jednoduchých případech používá empirická Freundlichova a Langmuirova izoterma (viz Obrázek 20). [23]

a) Empirická Freundlichova izoterma:

$$a = kp^{-1/n}$$

- kde k , n jsou parametry závislé na teplotě, přičemž obvykle platí $n > 1$. Tato rovnice dobře popisuje jak fyzikální adsorpci, tak chemisorpci při středních tlacích.

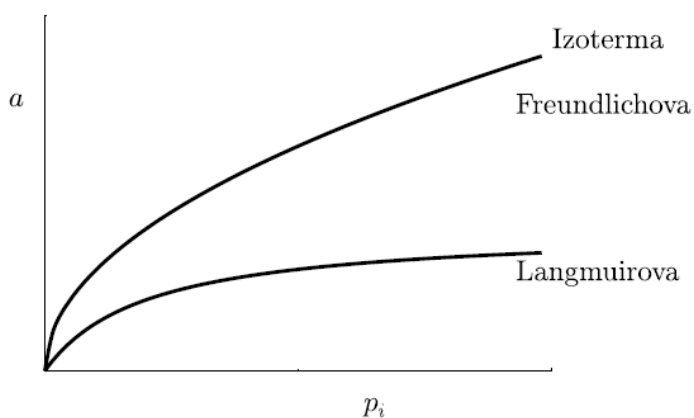
b) Langmuirova izoterma:

$$a = a_{\max} \frac{bp}{1 + bp}$$

- kde a_{\max} , b jsou obecně parametry. Parametr a_{\max} má však fyzikální význam maximálního množství absorbátu při $p \rightarrow \infty$.

Tuto izotermu lze odvodit na základě následujících předpokladů:

- vzniká pouze jediná vrstva adsorbovaných molekul;
- povrch absorbentu je stejnorodý;
- adsorbované molekuly se navzájem neovlivňují.



Obrázek 20: Průběhy adsorpčních izoterm [23].

Fyzikální adsorpce a chemisorpce

Vazba mezi molekulami absorbentu a absorbátu může být dvojího druhu, a sice fyzikální adsorpce a chemisorpce.

ad 1) Mezi těmito molekulami převažuje vzájemné působení, které existuje mezi molekulami v kapalně fázi – van der Waalovy síly. V tomto případě mluvíme o fyzikální sorpci.

ad 2) Mezi atomy absorbentu a absorbátu existuje velmi silná, téměř chemická vazba. Tento typ adsorpce nazýváme chemisorpcí.

Základní rozdíly v projevech fyzikální adsorpce a chemisorpce jsou uvedeny následující tabulce (Tabulka 9). [23]

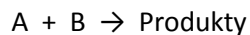
Tabulka 9: Rozdíly mezi fyzikální adsorpcí a chemisorcí [23].

	Fyzikální adsorpce	Chemisorpce
Specifičnost	Nespecifická	specifická
Počet adsorbovaných vrstev	> 1	1
Adsorbční teplo v $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	5 – 50	50 - 800
Rychlost adsorpce	veliká	relativně nízká
Desorpce	snížení tlaku	zvýšení teploty
Příklad	adsorpce dusíku na aktivní uhlí	adsorpce vodíku na povrch kovů – vytváří se sloučeniny typu hydridů

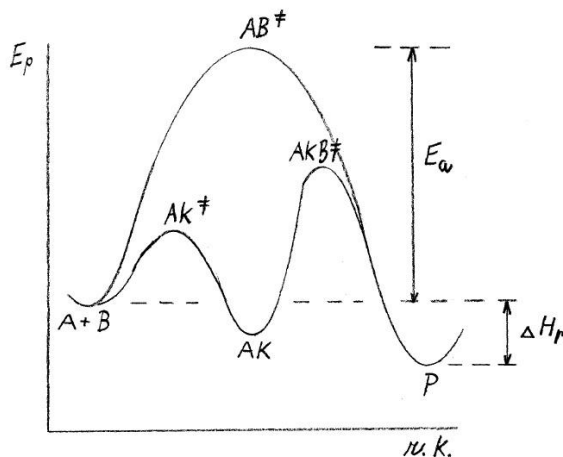
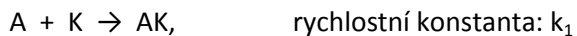
1.6 Katalýza

Katalýza je proces, kdy je reakce dvou (či více) látek urychlena přidavkem menšího množství jiné látky, jejíž obsah je na konci procesu nezměněn. Katalyzátor reaguje s jednou ze složek a produkt této reakce reaguje se složkou druhou za vzniku žádaného produktu a zpětné tvorby katalyzátoru (tzv. katalytický cyklus). Katalýza nezmění rovnovážné koncentrace u vratných reakcí, protože urychlí o stejnou míru obě reakce (dopřednou i zpětnou). Na Obrázku 21 je zobrazen rozdíl aktivační energie mezi katalyzovanou a nekatalyzovanou chemickou reakcí.

Nekatalyzovaná reakce má vysokou aktivační energii:



Katalyzovaná reakce, obě následující reakce mají nižší aktivační energii:



Obrázek 21: Rozdíl aktivační energie u nekatalyzované a katalyzované chemické reakce [25].

$$\frac{d[\text{Prod}]}{dt} = k_2[B][AK]$$

$$\frac{d[AK]}{dt} = k_1[A][K] - k_2[B][AK] = 0$$

V tomto případě je vzorec upraven:

$$\frac{d[\text{Prod}]}{dt} = k_1[A][K]$$

Rychlostní konstanta závisí na teplotě podle Arrheniova vztahu, kde E_a představuje aktivační energii.

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Nejobecněji lze katalýzu rozdělit na homogenní a heterogenní katalýzu.

Při homogenní katalýze je katalyzátor ve stejné fázi jako ostatní látky účastnící se reakce (zpravidla kapalné nebo plynné). Podle typu katalytické reakce jsou katalyzátory děleny na acido-bazické, oxidačně-redukční a kovokomplexní. [24]

Speciálním případem homogenní katalýzy je autokatalýza. Jedná se o reakci, kdy produkt dané reakce současně působí jako katalyzátor. Příkladem takové reakce je redukce manganistanu draselného v kyselém prostředí kyseliny šťavelové.

Heterogenní katalyzátory mají jiné skupenství než reaktanty. V případě heterogenní katalýzy se reakce nejčastěji uskutečňuje na povrchu tuhého katalyzátoru. Chemická reakce katalyzovaná heterogenním katalyzátorem probíhá v několika krocích. Prvním krokem je difúze reagujících látek k povrchu katalyzátoru. Následuje reakce adsorbantu s katalyzátorem za vzniku reakčního intermediátu. Dále pak reaguje intermediát s druhou složkou za vzniku produktu a desorpce vzniklých produktů.

Reakcí jedné z komponent s katalyzátorem se sníží aktivační energie celého procesu. Přítomnost katalyzátoru nemá vliv na posun rovnovážného stavu u vratných reakcí. Katalyzátor při těchto reakcích urychluje reakce v obou směrech. Proto také zůstává rovnovážná konstanta i v přítomnosti katalyzátoru nezměněna. [24]

2 Praktická část

Této diplomové práci předcházela ročníkový projekt, který se zabýval testováním katalytické aktivity práškových materiálů. Testování probíhalo ve vialkových reaktorech o objemu 10 ml. Zvýšená teplota (přibližně 190 °C), která simulovala reálné podmínky panující ve spalovně komunálního odpadu, byla docílena pomocí agitátoru plynového chromatografu Varian CP – 3800 s hmotnostním detektorem, na němž následně probíhala i analýza připravených vzorků. Kvůli prověření dobré opakovatelnosti bylo nutno každou sadu opatřit deseti stejnými vzorky, a ty následně všechny otestovat, přičemž doba testování jednoho vzorku byla 45 minut. Jako modelový polutant byl použit chlorbenzen a 2,3-dichlorfenol. Tyto látky byly zvoleny pro testování z důvodů nízké toxicity a rovněž jsou tyto látky považovány za prekursor, tj. výchozí látky, z nichž chemickou reakcí vzniká výsledný produkt, pro dioxiny. Chlorbenzen byl dávkován ze standardu pomocí jehly Hamilton. 2,3-dichlorfenol byl nejdříve rozpuštěn v acetonu a poté rovněž nadávkován do vialkových reaktorů. Tato metodika testování se však ukázala jako neuspokojivá. Nutnost nasazovat velké počty vzorků bylo pracné a velmi časově náročné. Především statické uspořádání vzorků bylo hodně vzdálené od reálných podmínek, pro které byly tyto materiály určeny. Materiály měly sloužit jako náhrada rukávových filtrů, na jednom z předposledních stupňů čištění spalin ve spalovně komunálního odpadu.

Poznatky z předešlé fáze byly využity k návrhu experimentální tratě. Tato trať měla především poskytnout lepší přiblížení reálným podmínkám, které panují ve spalovně komunálního odpadu. Tedy zvýšená teplota (v rozmezí 190 °C až 230 °C) a především průtok nosného plynu přes testovaný materiál. Také bylo záměrem zkrátit dobu potřebnou pro testování jednotlivých vzorků. Jako analytická koncovka sloužil plynový chromatograf Perkin Elmer Clarus 560 s plamenově ionizačním detektorem (FID).

2.1 Modelové polutanty

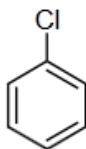
Na testování katalyticky aktivních materiálů byl využit chlorbenzen a 2,3-dichlorfenol. V následující Tabulce 10 jsou shrnuty základní parametry obou modelových polutantů.

Tabulka 10: Základní vlastnosti chlorbenzenu a 2,3-dichlorfenolu.

	Sumární vzorec	Teplota tání	Teplota varu	Hustota	Teplota vzplanutí	Molární hmotnost	Vzhled
Chlorbenzen	C_6H_5Cl	- 45 °C	131 °C	1,1 g·cm ⁻³	29 °C	112,56 g·mol ⁻¹	Bezbarvá kapalina
2,3 - dichlorfenol	$C_6H_4Cl_2O$	56 °C	214 °C	1,38 g·cm ⁻³	115 °C	160 g·mol ⁻¹	Nahnědlá krystalická látka

Chlorbenzen

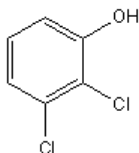
Chlorbenzen je běžně používaným vysokovroucím rozpouštědlem pro mnoho průmyslových, ale i laboratorních aplikací. Zároveň se také jedná o meziprodukt pro výrobu dalších chemikálií. Dříve se chlorbenzen používal při výrobě některých pesticidů – dichlordifenyltrichlormethylmethanu (DDT). V současnosti je využíván především jako meziprodukt při výrobě herbicidů, barviv a pryže. Strukturní vzorec chlorbenzenu je uveden na následujícím Obrázku 22.



Obrázek 22: Strukturní vzorec chlorbenzenu [26].

2,3-dichlorfenol

Jedná se o látku za normálních podmínek stabilní, ve vodě téměř nerozpustnou, která je ovšem dobře rozpustná v etanolu a acetonu. Nevýhoda práce s 2,3-dichlorfenolem je jeho intenzivní zápach. Uplatňuje se jako konzervační prostředek na dřevo, textil a kůži. Strukturní vzorec 2,3-dichlorfenolu je uveden na Obrázku 23.



Obrázek 23: Strukturní vzorec 2,3-dichlorfenolu [26].

2.2 Vývoj experimentální tratě

V průběhu vývoje experimentální tratě bylo vypracováno několik variant uspořádání tratě. Pro úplnost jsou zde uvedeny i „slepé uličky“, kterým se nevyhne patrně žádný vývoj.

Podle prvotního návrhu byly jako základní konstrukční prvek tratě použity skleněné kapiláry doplněné o skleněné vyměnitelné segmenty. Toto řešení se ukázalo jako nevhodné pro účely testování. Jednak bylo poměrně náročné celou trať vymodelovat podle návrhu, ale především nebylo možné zabezpečit vzduchotěsnost celého systému. Dalším rozhodujícím faktorem, který vedl k odstoupení od skleněných kapilár, byla jejich velká křehkost, což vadilo především při plánované časté výměně náplňových segmentů. Z výše uvedených důvodů bylo od této varianty návrhu odstoupeno.

Pro konstrukci tratě byly jako základní prvek nakonec zvoleny nerezové kapiláry, které byly spojovány vzduchotěsnými spojkami značky „Swagelok“. Tento materiál byl zvolen hlavně díky jeho vysoké mechanické, tepelné a chemické odolnosti a také pro snadnou manipulaci s daným materiálem. Další velkou výhodou tohoto řešení byla vzájemná kompatibilita šroubení swagelok se zabudovaným šesticestným ventilem v plynovém chromatografu.

Největším problémem při konstrukci experimentální tratě se ukázal být vhodný systém dávkování polutantu do tratě. Jednalo se hlavně o to, aby zvolený systém měl dobrou opakovatelnost dávkování polutantu. Jednotlivé vývojové kroky jsou popsány níže.

1. Dávkování pomocí peristaltického čerpadla

Dávkování pomocí peristaltického čerpadla Watson Marlow 205S mělo výhodu především ve snadné změně dávkovaného objemu roztoku polutantu do tratě a rychlé přeměně zásobního roztoku (viz Obrázek 24). Při použití této formy dávkování se systém mohl nakalibrovat. Do tratě byl čerpadlem hnán připravený roztok polutantu a v ohřívacím boxu před umístěným vyměnitelným segmentem docházelo k rychlému přechodu kapalného roztoku do plynné fáze. Problém nastal při měření reálných vzorků. Rozpouštědlo (aceton), ze kterého byl připraven zásobní roztok, vykazovalo na křemenné vatě a na katalyzátoru syntézu na složitější molekuly. Tyto látky vykazaly ve výsledcích velmi vysoké koncentrace a jejich retenční čas byl stejný jako u chlorbenzenu, čímž znemožnily rozpoznání cílového polutantu při analýze. Byla snaha tento efekt odstranit náhradou původního rozpouštědla (acetonu) za vodu. Toto náhradní řešení však nezaznamenalo lepší výsledky.



Obrázek 24: Peristaltické čerpadlo Watson Marlow 205S.

2. Dávkování pomocí odpařování v nerezovém válci

Jako další návrh bylo vypracováno dávkování polutantu do tratě přímo v plynné fázi, a to pomocí odpařování polutantu v nerezovém válci. U tohoto řešení však vznikl problém při testování opakovatelnosti dávkování polutantu do trati.

3. Dávkování pomocí tlakové láhve se stlačeným vzduchem obohaceným o chlorbenzen – současné uspořádání experimentální tratě

Od začátku vývoje experimentální tratě byla používána tlaková láhev se stlačeným dusíkem jako hnacím a nosným plynem. Ten byl vybrán z důvodu, že plynový chromatograf využívá pro analýzy právě stlačený dusík. Tedy tlaková láhev byla společná jak pro experimentální trať, tak i pro analytickou koncovku - plynový chromatograf.

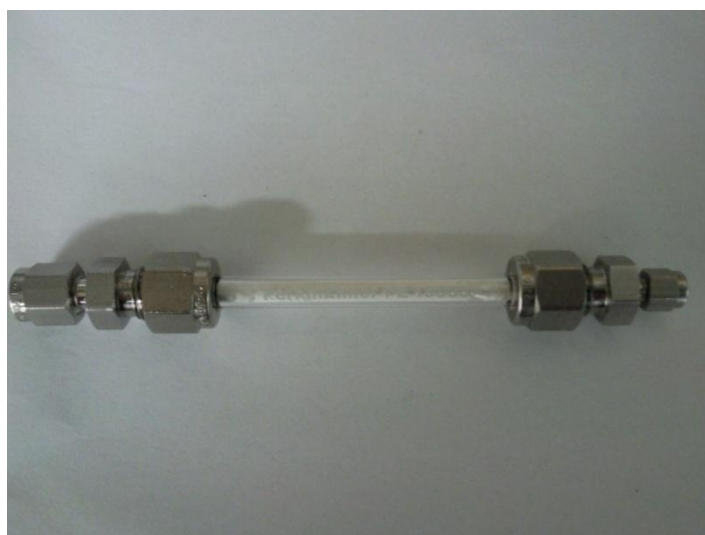
Poslední variantou je, že tlaková láhev s dusíkem byla nahrazena za tlakovou láhev se stlačeným vzduchem, která navíc obsahuje polutant chlorbenzen o známé koncentraci $200 \mu\text{l}\cdot\text{l}^{-1}$ připravená firmou Linde. Touto formou bylo vyřešeno dávkování plynného polutantu do tratě. Náhradou stlačeného dusíku za stlačený vzduch, došlo k dalšímu přiblížení reálným podmínkám panujících ve spalovně. Jako modelový polutant pro tuto formu dávkování nemohl být zvolen 2,3-dichlorfenol, a to kvůli tomu, že je za laboratorní teploty v pevné fázi. Jinými slovy řečeno, nemohl být přidán do tlakové láhve s nosným plynem.

2.3 Postup testování

Vzorky pro testování byly připravovány vždy stejným způsobem. Vyměnitelný segment byl nejprve vyčištěn. Do připraveného segmentu byla z jedné strany vsunuta křemenná vata. Poté byla navážena na kalibrovaných vahách příslušná hmotnost testovaného katalyzátoru. Do segmentu byla tato navážka nasypána a z druhé strany utěsněna opět křemennou vatou (viz Obrázek 25). Křemenná vata udržovala testovaný materiál horizontálně i vertikálně rovnoměrně rozložený. Takto připravený segment byl na obou koncích opatřen spojkami „swagelok“ do kterých byla navíc vložena z obou stran jemná síťka. Připravený celek byl posléze zakomponován do experimentální tratě (viz Obrázek 26).



Obrázek 25: Naplněný vyměnitelný segment bez šroubení Swagelok.

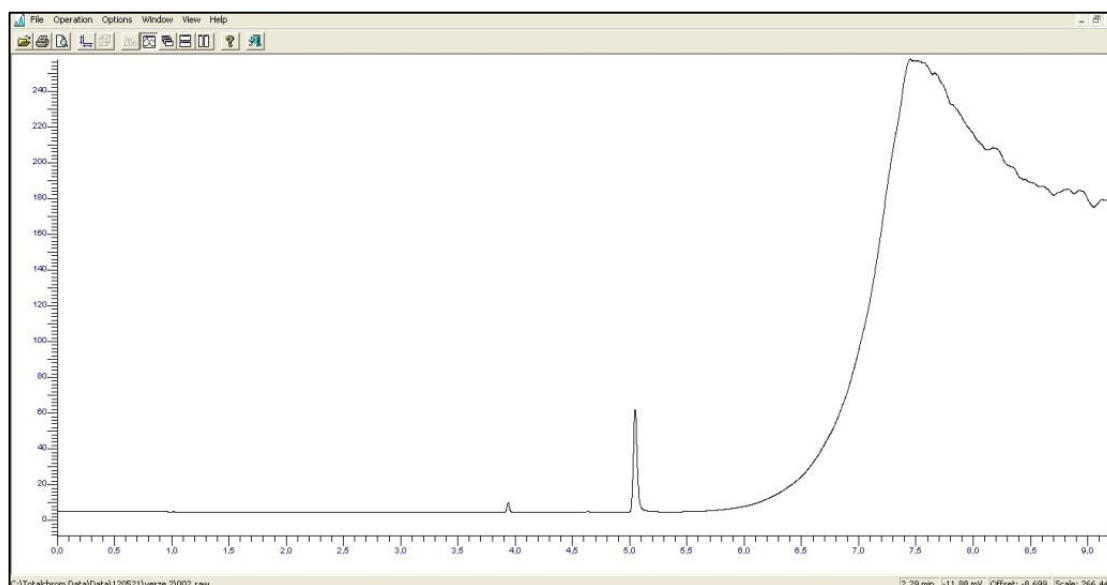


Obrázek 26: Připravený vyměnitelný segment opatřený šroubením Swagelok.

Všechna měření byla provedena totožně. Po instalaci vyměnitelného segmentu byl systém uveden do provozu a nechal se přibližně 30 min. ustalovat. Po kontrole požadované teploty ohřívacího boxu tj., teplota v intervalu od 203 °C do 223 °C, byla aktivována měřící metoda. Pokud se teplota nenacházela v daném intervalu, nechal se systém ještě dalších 10 minut ustalovat. Po ustálení systému byla aktivována měřící metoda, která řídila analytický proces.

Měřící metoda obsahovala teplotní režim pece plynového chromatografu, počet testovaných vzorků a další parametry, kterými se řídil plynový chromatograf a detektor. Doba mezi jednotlivými odběry a analýzou jednoho vzorku trvala přibližně 18 minut.

Výsledný chromatogram je zobrazen na Obrázku 27. V tomto případě se jedná o měření slepého vzorku při průtoku nosného plynu 20 ml·min⁻¹, tudíž je zde peak chlorbenzenu jasně viditelný.



Obrázek 27: Chromatogram slepého vzorku.

2.4 Popis a schéma aparatury

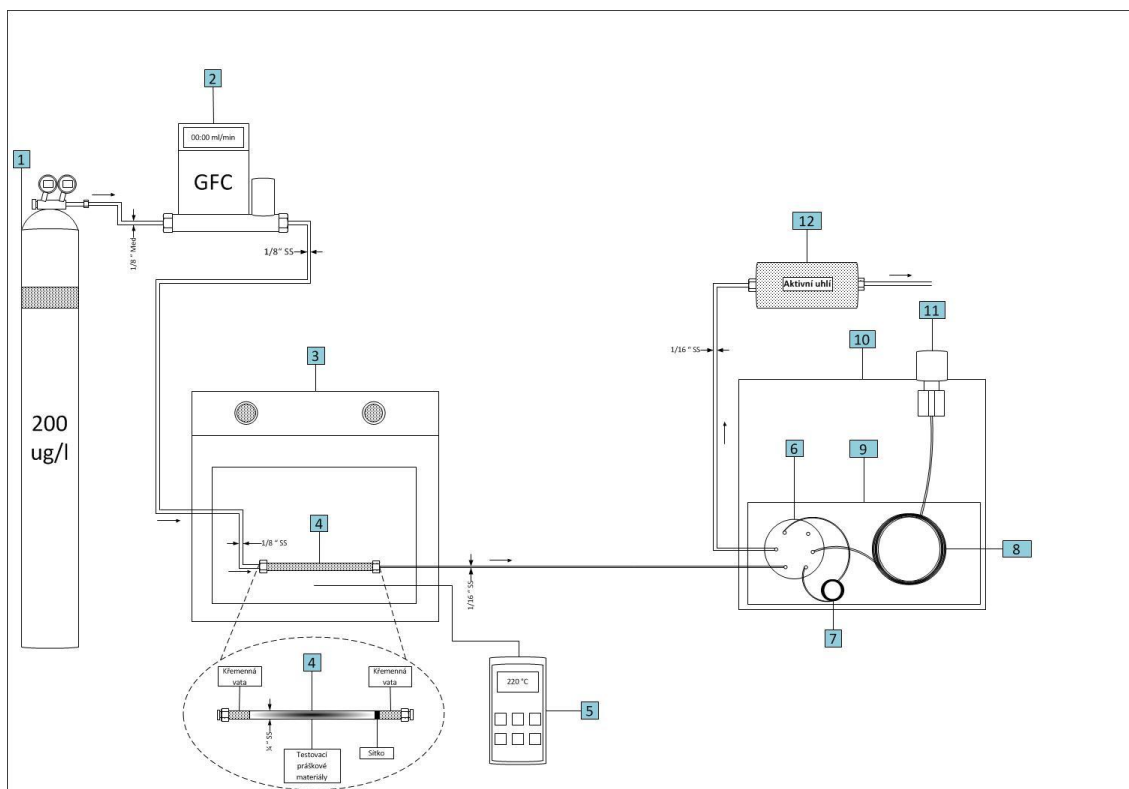
Jak již bylo zmíněno, jako základní stavební prvek pro konstrukci tratě byly použity nerezové kapiláry. Ty byly použity ve třech rozměrech 1/16" (1,59 mm), 1/8" (3,18 mm) a 1/4" (6,35 mm). Jako „pohon“ tratě sloužila tlaková láhev se stlačeným vzduchem, která navíc obsahovala přesnou koncentraci polutantu chlorbenzenu, tj. 200 µg·l⁻¹.

Celkový průtok tratě je regulován pomocí digitálního hmotnostního kontroléru GFC17A. Nastavitelný rozsah průtoku kontroléru je od 0 do 20 ml·min⁻¹. Zvýšenou teplotu

v místě umístění katalyzátoru realizuje ohřívací box, který je nastaven na teplotu 210 °C. Pomocí digitálního teploměru GMH 3210 bylo zjištěno kolísání teploty v rozmezí od 203 °C do 223 °C v místě umístění vyměnitelného segmentu.

Po průchodu vyměnitelným segmentem je nosný plyn veden do šesticestného ventilu, který je napojen na plynový chromatograf Perkin Elmer Clarus 560. Ventil je po většinu času nastaven jako propustný, a nosný plyn proudí do nerezového válce obsahujícího aktivní uhlí a dále pak ven z tratě do digestoře. V určitých časových intervalech řídící program plynového chromatografu provede přenastavení ventilu do pozice, která vede nosný plyn do náplňové smyčky. Po naplnění této smyčky se ventil opět přepne do původní pozice a dojde k zavedení obsahu náplňové smyčky do kolony plynového chromatografu. Použitá náplňová smyčka měla objem 100 μ l. Kolona použitá pro separaci byla v tomto případě Eltite-5 (PE) N93 o rozměrech 30 m x 0,53 μ m. Teplotní režim na koloně byl následující: po dobu 8i minut byla teplota izotermě držena na hodnotě 100 °C, následovala teplotní rampa s gradientem 40 °C za minutu. Doba separace polutantu byla 14 minut.

Schéma zkonstruované trati je zobrazeno na následujícím obrázku (viz Obrázek 28), dále je uveden popis a fotky jednotlivých komponent trati - viz Obrázky 29 až 32.



Obrázek 28: Schematické znázornění současné podoby experimentální trati.

Vysvětlivky:

1. Tlaková láhev se stlačeným vzduchem s obsahem chlorbenzenu o koncentraci $200 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ – zajišťuje „pohon“ tratě
2. Digitální hmotnostní kontrolér GFC17A – zajišťuje regulaci průtoku tratě
3. Ohřívací box – udržuje zvýšenou teplotu mezi 203°C až 223°C
4. Digitální teploměr GMH 3210 – kontrola teploty v místě umístění vyměnitelného segmentu
5. Vyměnitelný náplňový segment – naplněn testovaným materiálem
6. Šesticestný ventil – zajišťuje odběr vzorků z tratě
7. Náplňová smyčka – jejíž objem činí $100 \mu\text{l}$
8. Kolona plynového chromatografu – zde probíhá separace analytu
9. Pec plynového chromatografu
10. Plynový chromatogram Perkin Elmer Clarus 560
11. Plamenově ionizační detektor
12. Nerezový válec s náplní aktivního uhlí – slouží jako sorpční filtr

Důležitým prvkem experimentální trati je digitální hmotnostní kontrolér GMH 3210, který je vyfocen na Obrázku 29. Tento přístroj zajišťuje kontrolu průtoku trati a také umožňuje jeho regulaci v rozmezí hodnot 0 až 20 ml·min⁻¹. Přístroj disponuje vstupem a výstupem opatřených šroubením Swagelok, které je kompatibilní s nerezovými kapilárami.



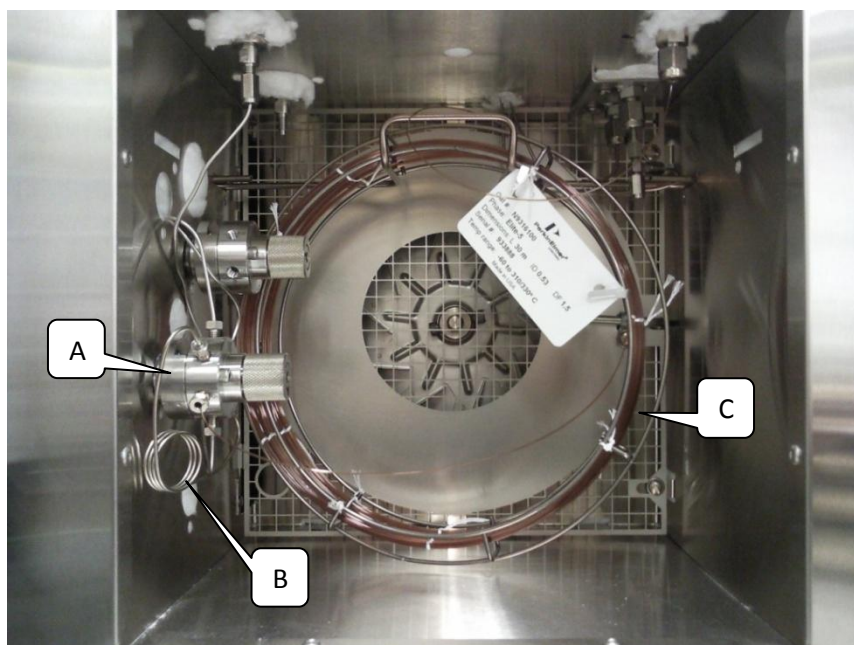
Obrázek 29: Digitální hmotnostní kontrolér GFC17A.

Kontrola teploty v ohřívací peci je realizována pomocí digitálního teploměru GMH 3210 (viz Obrázek 30), jehož teplotní čidlo se nachází v místě umístění vyměnitelného segmentu.



Obrázek 30: Digitální teploměr GMH 3210.

Na následujícím Obrázku 31 je zobrazena pec plynového chromatografu, ve kterém se nachází šesticestný ventil (označení A), náplňová smyčka (označení B) a kolona Eltite-5 (PE) N93 (označení C) plynového chromatografu. Tato pec se řídí teplotním režimem převzatým z měřící metody.



Obrázek 31: Pec plynového chromatografu.

Současné uspořádání experimentální tratě pro testování katalytické aktivity práškových materiálů je zobrazeno na Obrázku 32. Ohřívací box a plynový chromatograf byly umístěny v digestoři. Mimo digestoř byly umístěny tlakové láhve, které byly propojeny s tratí a plynovým chromatografem.



Obrázek 32: Fotografie experimentální tratě umístěné v digestoři.

2.5 Přehled testovaných materiálů

V následující části je uveden přehled testovaných práškových materiálů. Pro možnost srovnání katalytických materiálů připravených v rámci projektu Nanofil s materiály o známé funkčnosti byl pořízen referenční komerční vzorek BASF. Tento materiál je dále označen názvem MAL. Původní vzorek s plástvovou strukturou byl upraven dvěma způsoby – ručně a v zařízení nanomlýnek.

Jako další materiál byl testován vzorek s označením KAT 1. Jednalo se o materiál vyrobený v rámci projektu Nanofil, přičemž se jednalo o směs prášků v rozměrech nanometrů - obsahoval oxid titaničitý TiO_2 , oxid wolframový WO_3 a oxid vanadičný V_2O_5 .

Jako inertní materiál, který by neměl ovlivňovat odezvu detektoru na chlorbenzen, byl vybrán silikagel (forma oxidu křemičitého SiO_2). Ten je k dostání ve formě malých kuliček, které byly pro účel testování jemně ručně namlety.

Pro porovnání se vzorkem KAT 1 byl ještě mezi testované materiály zařazen čistý oxid titaničitý ve formě nanoprášku.

2.6 Výsledky měření

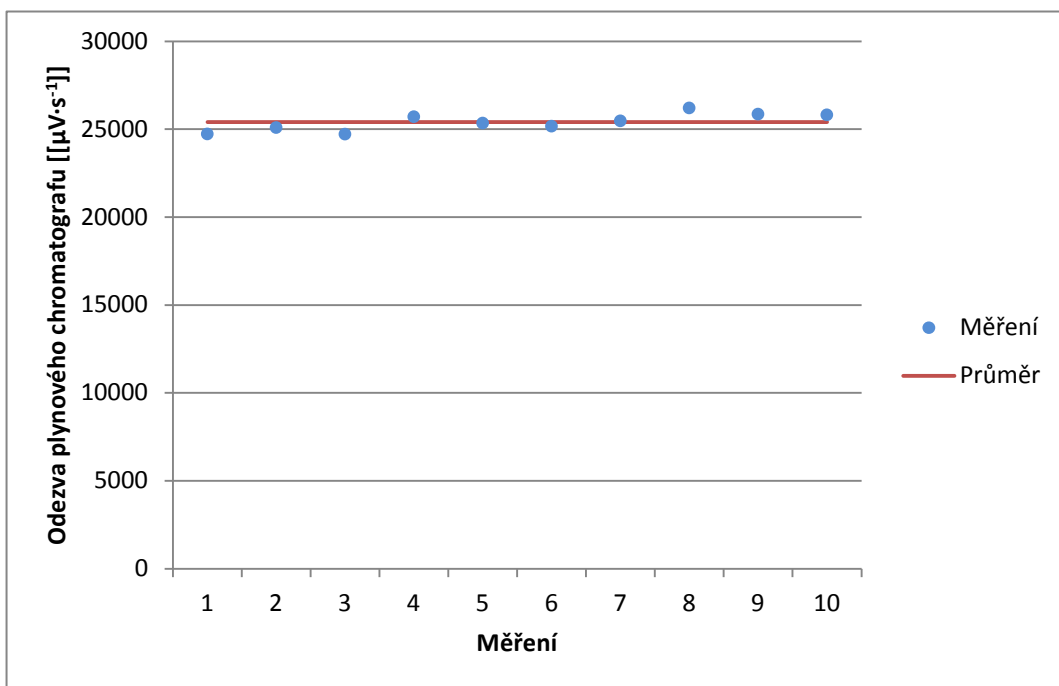
V této části jsou podrobně uvedeny provedená měření na experimentální trati, včetně zpracovaných grafů. Pro větší přehlednost jsou výsledky měření vždy shrnuty do jednotlivých podkapitol. Jako srovnávací kritérium byla u většiny měření zvolena hodnota odezvy detektoru na chlorbenzen. Čím menší je odezva detektoru, tím menší je koncentrace chlorbenzenu v nosném plynu po průtoku trati.

Pro možné porovnání naměřených vzorků byla provedena také kontrolní měření označovaná jako „blank“. U tohoto kontrolního měření byl vyměnitelný segment naplněn pouze křemennou vatou. Vždy jsou porovnávána měření blanku a měření testovaných vzorků zjištěných při stejném průtoku nosného plynu v trati.

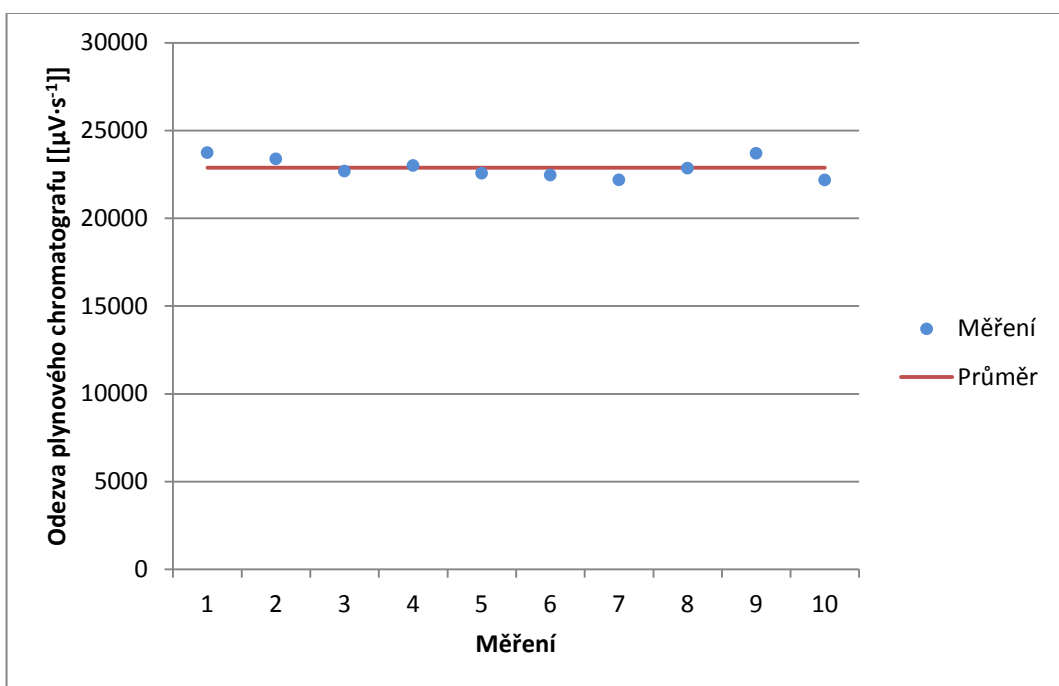
2.6.1 Měření opakovatelnosti odezvy detektoru, při různých průtocích nosného plynu

Po uvedení experimentální tratě do provozu byly nejprve naměřeny opakovatelnosti odezvy detektoru při různých průtocích. Konkrétně byla naměřena opakovatelnost odezvy pro průtoky 5, 10, 15 a 20 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ nosného plynu. Výsledky měření jsou zobrazeny

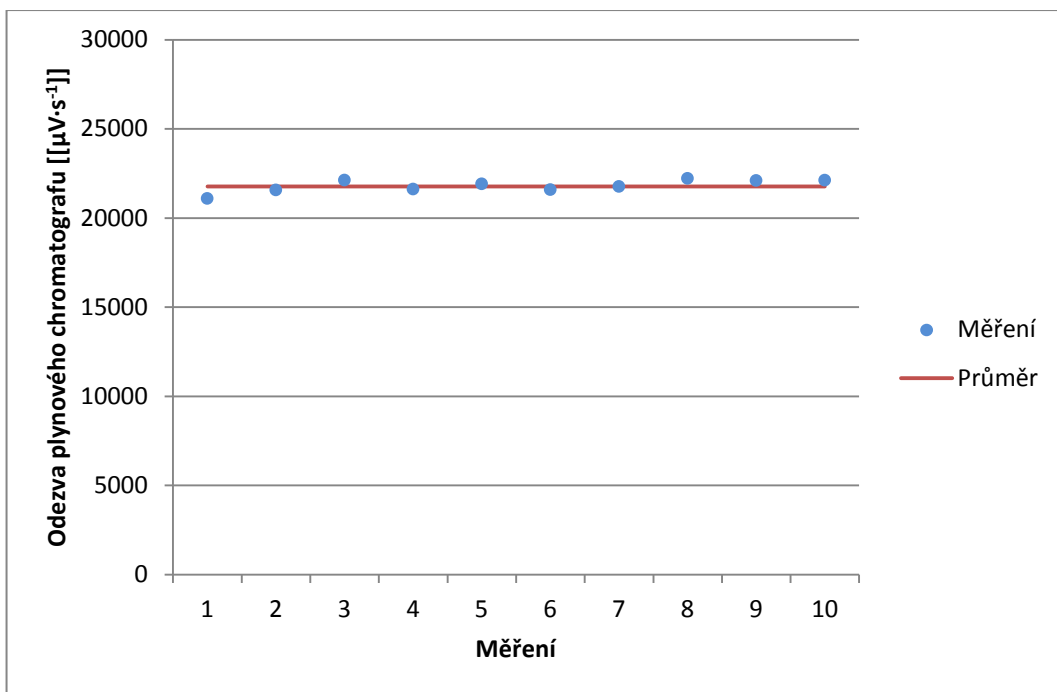
na Obrázcích 33 až 36. Pro tato měření byl vyměnitelný segment naplněn pouze křemennou vatou (jedná se tedy o slepé měření). Pro každý průtok bylo naměřeno 10 vzorků.



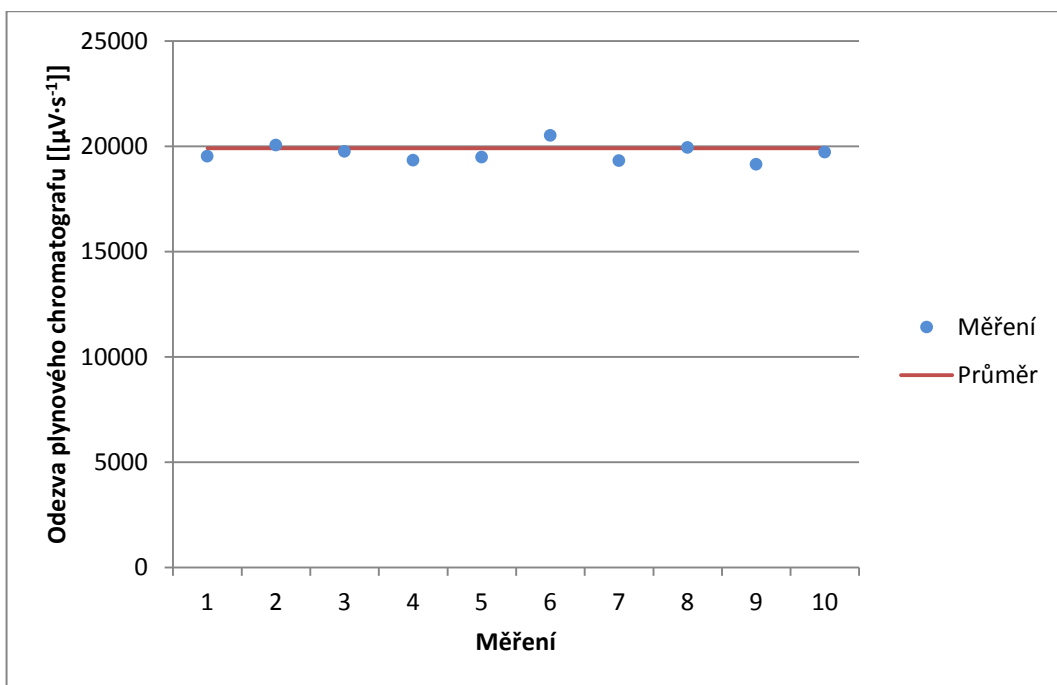
Obrázek 33: Měření opakovatelnosti odezvy, při průtoku 5 $[\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}]$ nosného plynu.



Obrázek 34: Měření opakovatelnosti odezvy, při průtoku 10 $[\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}]$ nosného plynu.



Obrázek 35: Měření opakovatelnosti odezvy, při průtoku 15 [ml·min⁻¹] nosného plynu.



Obrázek 36: Měření opakovatelnosti odezvy, při průtoku 20 [ml·min⁻¹] nosného plynu.

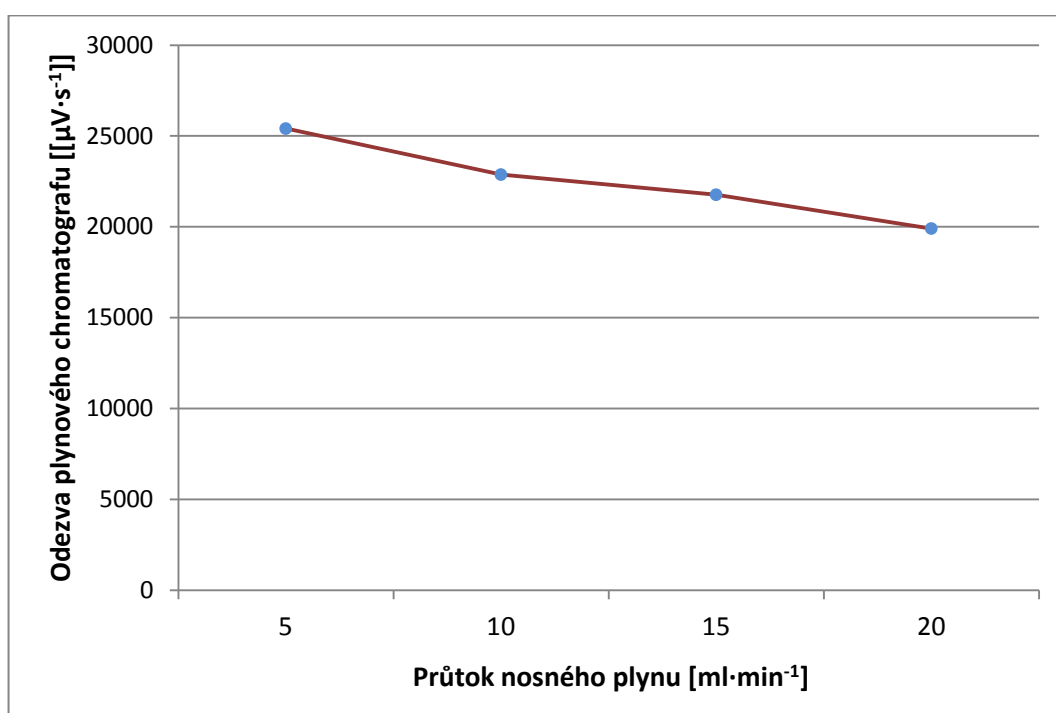
Z výsledků pro měření opakovatelnosti při různých průtocích je patrné, že pro každý daný průtok nebyly naměřeny žádné výrazné odchylky od průměru měření. Z toho vyplývá, že metoda dávkování polutantu do trati byla vhodně zvolena a celkový systém je nastaven správně.

V Tabulce 11 jsou uvedeny směrodatné odchylky a variační koeficienty pro naměřené hodnoty při různých průtocích nosného plynu.

Tabulka 11: Směrodatné odchylky a variační koeficienty pro naměřené hodnoty

	Průtok 5 ml·min ⁻¹	Průtok 10 ml·min ⁻¹	Průtok 15 ml·min ⁻¹	Průtok 20 ml·min ⁻¹
Směrodatná odchylka [μV·s⁻¹]	494	574	473	509
Variační koeficient [%]	1,95	2,51	2,17	2,56

Na následujícím Obrázku 37 jsou shrnuta jednotlivá měření opakovatelnosti pro různé průtoky. Pro každý průtok byl spočítán daný průměr z 10 naměřených hodnot. Z obrázku je patrná tendence odezvy na průtok nosného plynu. Se vzrůstajícím průtokem odezva klesá, z tohoto důvodu musí být slepý a měřený vzorek porovnávány vždy při stejném průtoku.

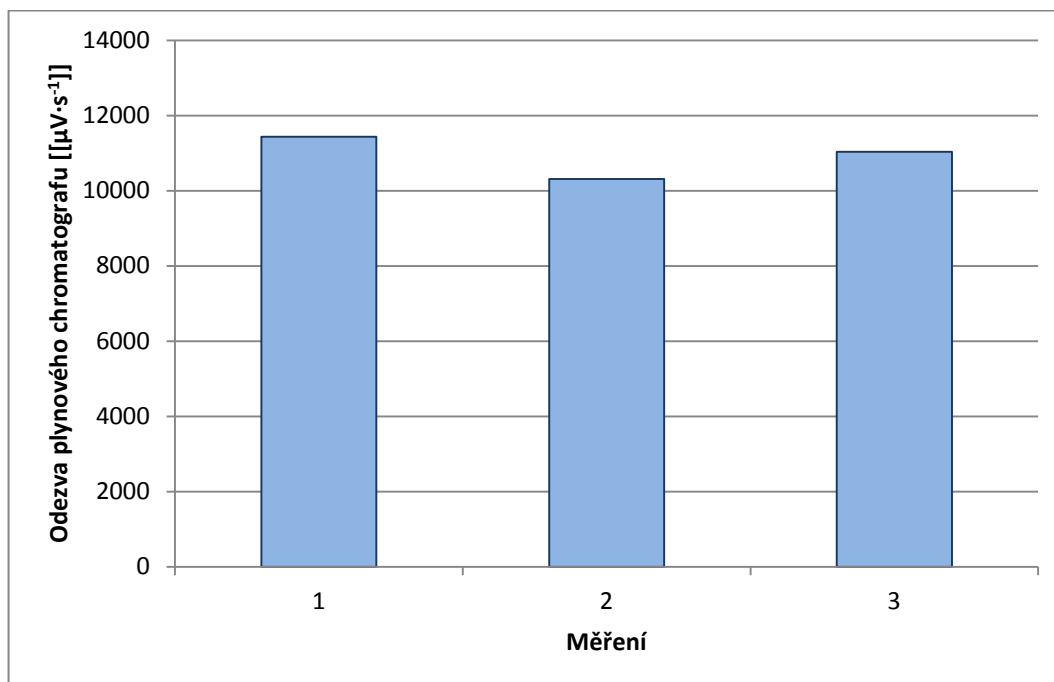


Obrázek 37: Závislost odezvy plynového chromatografu na průtoku nosného plynu.

2.6.2 Opakovatelnost měření vyměnitelných náplňových segmentů

Tento test měl za cíl porovnat opakovatelnost měření přípravy vyměnitelných segmentů. Za tímto účelem byla zvolena navážka katalyzátoru 0,2 g a jako materiál byl použit referenční katalyzátor MAL. Stejným způsobem (viz postup výše) byly připraveny 3 vyměnitelné segmenty a poté byly všechny vzorky postupně testovány stejnou metodou.

Každý vzorek byl 10krát změřen. Průměry z těchto měření jsou uvedeny na následujícím Obrázku 38.



Obrázek 38: Měření opakovatelnosti přípravy vyměnitelného segmentu.

Z Obrázku 38 je patrné, že došlo k nepatrným odchylkám v odezvě plynového chromatografu mezi jednotlivými vzorky. Nejvyšší zjištěný rozdíl mezi jednotlivými měřeními byl 9,8 %. Z tohoto experimentu je patrné, že příprava jednotlivých vzorků je opakovatelná. V tabulce 12 jsou uvedeny směrodatné odchylky a variační koeficienty spočítané pro měření opakovatelnosti přípravy vyměnitelného segmentu.

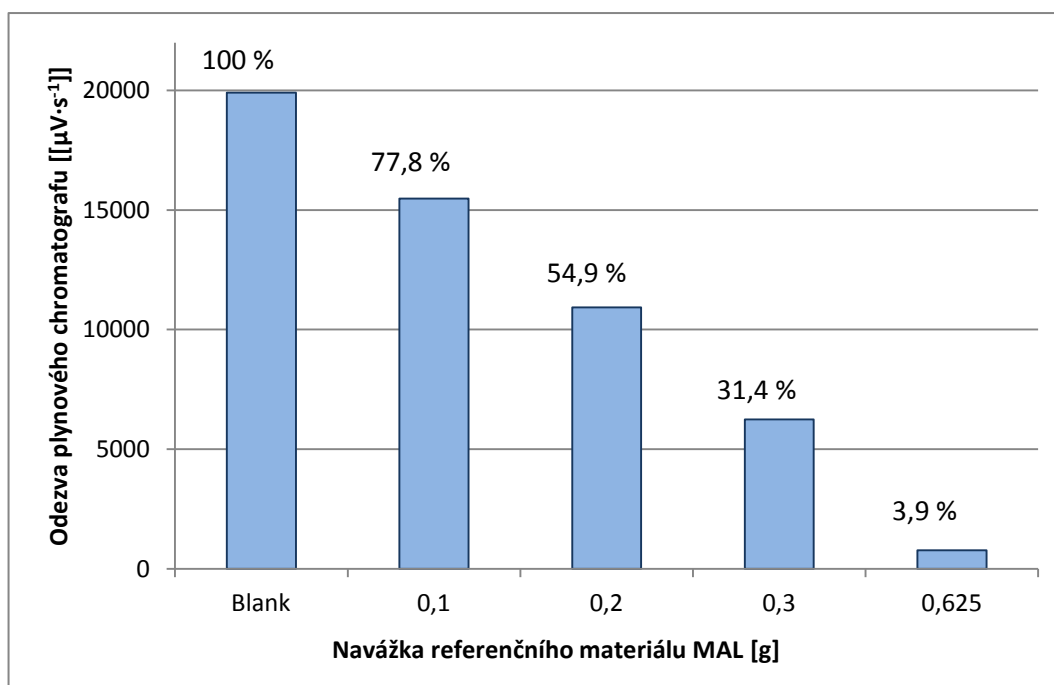
Tabulka 12: Směrodatné odchylky a variační koeficienty pro měření testu opakovatelnosti

Číslo měření	1	2	3
Směrodatná odchylka [μV·s⁻¹]	1214	1039	1127
Variační koeficient [%]	11,01	9,08	9,85

2.6.3 Měření referenčního materiálu MAL

Cílem tohoto experimentu bylo prověřit, zda je odezva závislá na míře navážky materiálu. Jako testovaný vzorek byl zvolen materiál MAL v navážkách od 0,1 do 0,625 g. Test byl proveden ve dvou krocích. Nejprve byl materiál pouze ručně namletý. Výsledky tohoto testu jsou uvedeny na Obrázku 39. V druhém testu byl použit stejný materiál jako v prvním případě, tedy MAL, který byl však velmi jemně namlet na přístroji „nanomlýnek“. Pro každou

navážku bylo změřeno 10 vzorků a z nich pak spočítán průměr. Výsledky tohoto testu jsou uvedeny na Obrázku 40. Tento experiment měl rovněž prověřit, zda existuje závislost mezi měrným povrchem katalyzátoru a odezvou plynového chromatografu. Všechny naměřené hodnoty se porovnávají s měřením označené jako „blank“. Jedná se o průměr z 10i měření při stejném průtoku trati. U tohoto kontrolního měření byl vyměnitelný segment naplněn pouze křemennou vatou.

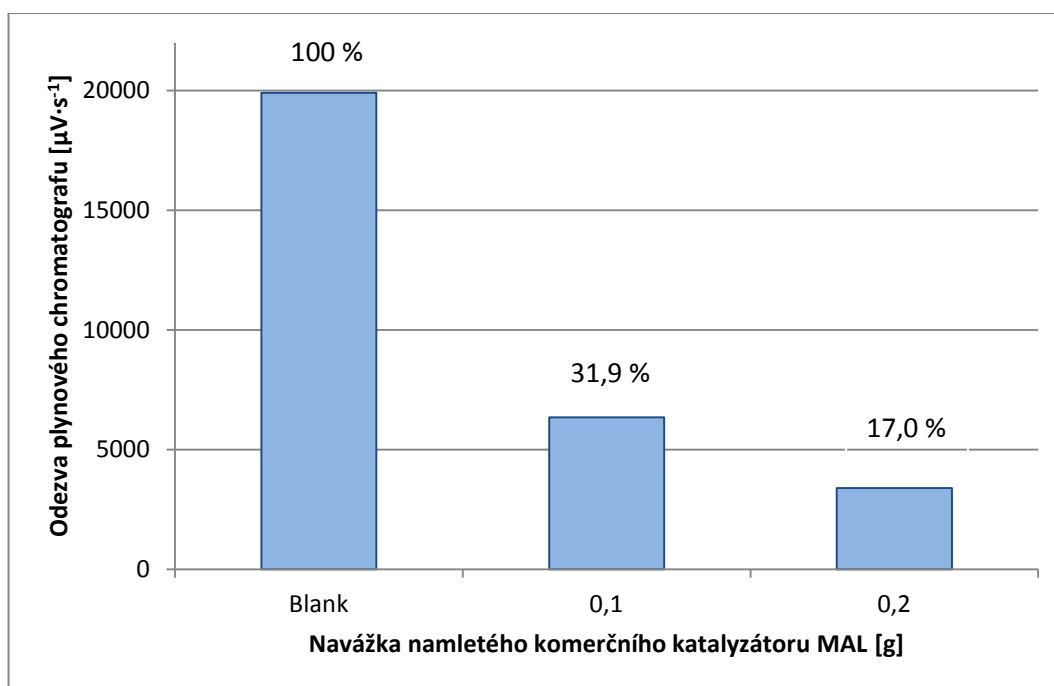


Obrázek 39: Měření odezvy plynového chromatografu na navážce referenčního katalyzátoru MAL.

Z výsledku uvedených na Obrázku 39 je jasně patrná závislost mezi navážkou katalyzátoru a odezvou plynového chromatografu. Čím byla větší navážka referenčního materiálu MAL, tím menší byla odezva, tedy i menší koncentrace chlorbenzenu ve výstupním proudu oproti slepému vzorku. Na obrázku jsou rovněž uvedena procenta vyjadřující koncentraci chlorbenzenu - jako 100 % koncentrace je brán slepý vzorek.

Tabulka 13: Směrodatné odchylky a variační koeficienty

	Blank	0,1 g	0,2 g	0,3 g	0,625 g
Směrodatná odchylka [μV·s⁻¹]	509	1171	1127	653	129
Variační koeficient [%]	1,95	7,57	10,05	10,45	16,81

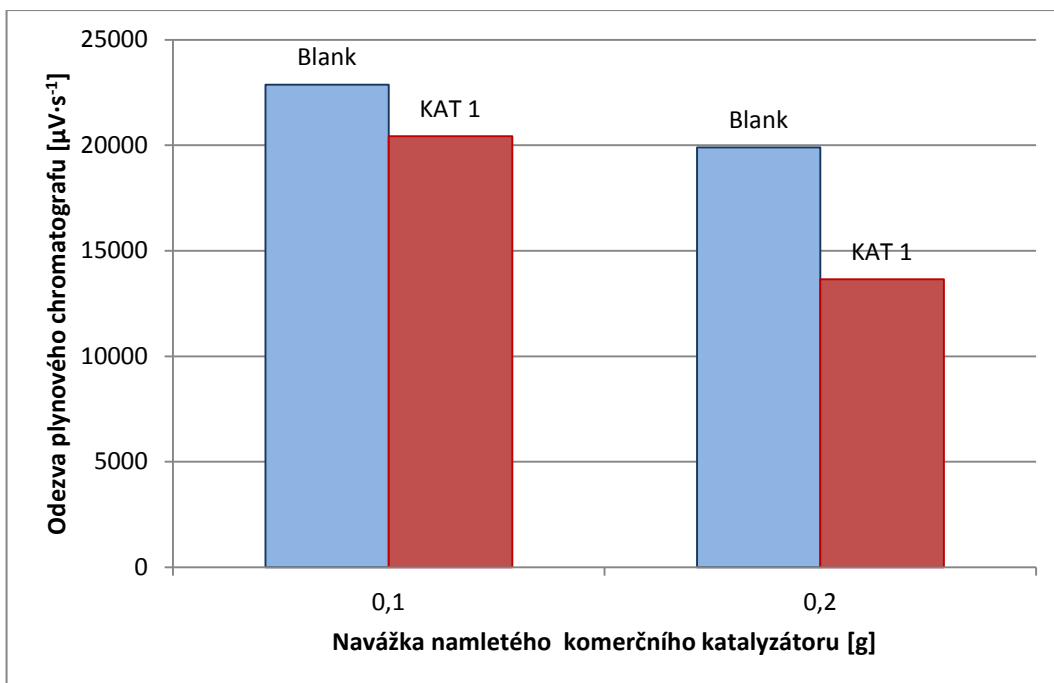


Obrázek 40: Měření odezvy plynového chromatografu na navážce namletého referenčního katalyzátoru MAL.

Na Obrázku 40 jsou uvedeny výsledky dvou měření nejmenší namletého katalyzátoru MAL. Hodnoty prezentované v grafu (Obrázek 40) jsou průměry celkem z 10i měření provedených pro každý vzorek. Je opět patrné, že závislost odezvy na navážce katalyzátoru platí i pro tento případ. Zvýšení měrného povrchu katalyzátoru mělo velký efekt v odezvě měření, a tedy zvýšením měrného povrchu došlo k poklesu odezvy plynového chromatografu. Jinými slovy řečeno, zvýšením měrného povrchu katalyzátoru došlo k významnému poklesu koncentrací chlorbenzenu ve výstupním proudu. Na obrázku jsou rovněž uvedena procenta vyjadřující koncentraci chlorbenzenu - jako 100 % koncentrace je brán slepý vzorek.

2.6.4 Měření materiálu KAT 1

V tomto experimentu byl měřen materiál připravený v rámci projektu Nanofil. Jednalo se o materiál, jehož velikost částic se pohybovala v rozměrech řádově $1\cdot 10^{-9}$ m. Kvůli velké jemnosti materiálu musel být u navážky 0,2 g snížen průtok nosného plynu na $15\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Z tohoto důvodu bylo každé měření porovnáváno se slepým vzorkem o stejném průtoku nosného plynu jako testovaný vzorek. Každá navážka byla změřena 10krát a z těchto hodnot byl spočítán průměr. Výsledky těchto testů jsou uvedeny na Obrázku 41.



Obrázek 41: Porovnání odezvy plynového chromatografu na navážce materiálu KAT 1.

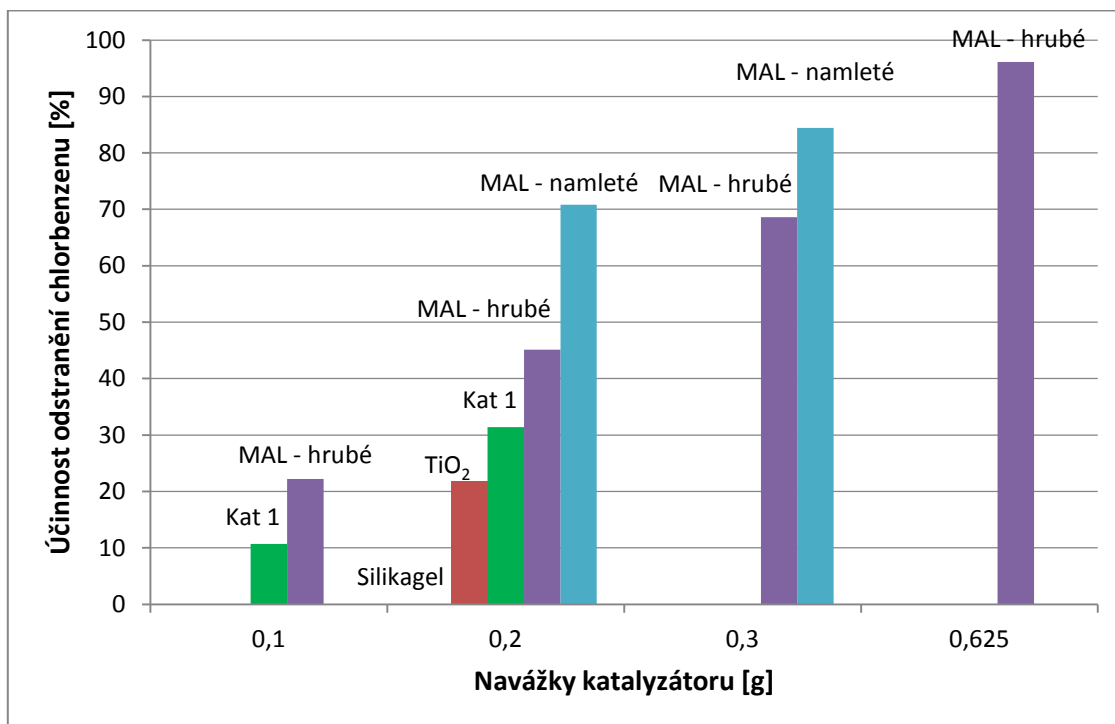
Obrázek 41 zobrazuje výsledky testů zaměřených na porovnání slepého měření s měřeními materiálu KAT o navážkách 0,1 a 0,2 g. Výsledky těchto testů ukazují, že pokles odezvy je menší než v případě referenčního materiálu MAL. Tedy materiál KAT 1 má nižší účinnost odbourávání chlorbenzenu. U navážky 0,2 g byla účinnost 31,4 % a u navážky 0,1 g byla účinnost pouze 10,7 %. Rovněž se zde ukazuje stejná závislost mezi rostoucí navážkou katalyzátoru a klesající odezvou plynového chromatografu. Více navážky daného materiálu zaznamenalo větší účinnost.

2.6.5 Souhrnné porovnání naměřených materiálů

Na Obrázku 42 jsou souhrnně uvedena veškerá měření jednotlivých testovaných materiálů. Pro úplnost byl také testován čistý oxid titaničitý a rozemletý silikagel. V tomto grafu jsou také vyjádřeny procentuální účinnosti odstranění chlorbenzenu prostřednictvím jednotlivých sledovaných materiálů.

Tabulka 14: Souhrnné porovnání účinnosti odstranění chlorbenzenu v závislosti na navážce a charakteru jednotlivých použitých materiálů.

Navážka [g]	Silikagel	TiO ₂	Kat 1	MAL - hrubé	MAL - namleté
0,1	-	-	10,7 %	22,2 %	-
0,2	0,0 %	21,8 %	31,4 %	45,1 %	70,8 %
0,3	-	-	-	68,6 %	84,4 %
0,625	-	-	-	96,1 %	-



Obrázek 42: Závislost účinnosti odstranění chlorbenzenu na navážce jednotlivých katalyzátorů (souhrnné porovnání).

Z Obrázku 42 je patrné, že hrubě namletý referenční materiál MAL vykazoal v závislosti na navážce efektivitu odbourávání chlorbenzenu od 20 do 95 %, a to s tendencí lineárního růstu. To znamená, že čím větší byla navážka materiálu MAL, tím vyšší byla zároveň účinnost odstraňování chlorbenzenu. Po namletí tohoto materiálu na nanomlýnku, tedy po významném zvýšení jeho specifického povrchu, jeho efektivita ještě vzrostla, a sice ze 43 % na 71 % při navážce 0,1 g, a z 69 % na 84 % při navážce 0,2 g.

Oxid titaničitý vykazoal nižší účinnost odstranění chlorbenzenu, a to 21,8 %, oproti materiálu KAT 1, který dosáhl účinnosti odstranění chlorbenzenu 31,4 %. Je tedy zřejmé, že příměsi oxid wolframový WO₃ a oxid vanadičný V₂O₅ měly pozitivní efekt na účinnost odstraňování chlorbenzenu.

Dále lze porovnat účinnost odstranění chlorbenzenu u referenčního katalyzátoru MAL a materiálu KAT 1. Zatímco vzorek KAT 1 vykazoval nižší účinnost odstranění v případě navážky 0,1 g o 11,5 %, v případě navážky 0,2 g byla zjištěna účinnost odstranění o 9,6 % nižší. Z toho vyplývá, že referenční katalyzátor je účinnější v odstraňování chlorbenzenu než materiál KAT 1. Z Obrázku 42 dále vyplývá, že silikagel jako kontrolní inertní materiál vykazoval nulovou účinnost odstranění chlorbenzenu.

Závěr

Cílem této diplomové práce bylo zkonstruovat experimentální trať pro testování katalytické aktivity práškových materiálů. Po sestavení této tratě byla testována účinnost odstraňování chlorbenzenu u několika vzorků katalyzátorů. V rámci experimentu byl porovnáván materiál vyrobený ze směsi nanoprášků oxidu titaničitého, oxidu wolframového a oxidu vanadičného označovaný jako KAT 1. Dále byl pro testování jako referenční katalyzátor BASF (v testech označovaný jako MAL). Pro sledování efektivity měření byly dále testovány materiály namletého silikagelu a oxidu titaničitého ve formě nanoprášku.

Z výsledku měření opakovatelnosti při různých průtocích vyšlo najevo, že existuje závislost mezi klesajícím průtokem nosného plynu v trati a rostoucí odezvou detektoru plynového chromatografu na chlorbenzen. Z tohoto důvodu byly porovnávány naměřené materiály se slepými vzorky naměřenými při stejném průtoku nosného plynu.

Z výsledků experimentů provedených se silikagelem je patrné, že inertní materiál neovlivňoval odezvu detektoru. Jinými slovy řečeno, inertní materiál vykazoval tedy nulovou účinnost odstraňování chlorbenzenu.

Během testování referenčního vzorku MAL vyplynulo, že objem navážky materiálu ovlivňuje jeho katalytický efekt, tedy větší objem navážky má za následek zvýšení účinnosti odstranění modelového polutantu. Rovněž z testování toho materiálu vyplynulo, že měrný povrch testovaného katalytického materiálu významně ovlivňuje účinnost odstraňování chlorbenzenu. Zvýšení měrného povrchu mělo za následek zvýšení účinnosti odstraňování chlorbenzenu.

Závěrem lze ještě podotknout, že chlorbenzen lze použít jako alternativu při testování katalytické destrukce dioxinů. To vyplývá z měření referenčního materiálu MAL, jenž v laboratorních testech vykázal velkou efektivitu při odbourávání chlorbenzenu a je známo, že v reálných podmínkách tento materiál rovněž odstraňuje i dioxiny.

Přínosem této diplomové práce je konstrukce experimentální trati, pomocí které mohou být testovány nové vzorky katalytických materiálů. Tyto materiály by mohly být následně využity pro výrobu např. katalytických filtrů spalin ve spalovnách komunálního odpadu.

Předmětem dalšího zkoumání by mohlo být nejen testování nově vyvinutých práškových materiálů v rámci projektu Nanofil, ale i zakomponování nového prvku do tratě.

Jednalo by se o modul pro testování textilních filtrů, které by mohly sloužit jako náhrada místo dosavadních vyměnitelných segmentů.

Literatura

- [1] Váňa, J.: *Spalování biomasy a tvorba PCDD/F* [online] [cit. 21. 10. 2012]. Dostupné na internetu: <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/spalovani-biomasy-a-tvorba-pcdd-f>
- [2] Weber, R., Plinke, M., Xu, Z., Wilken, M.: *Destruction efficiency of catalytic filters for polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofurans in laboratory test and field operation—insight into destruction and adsorption behavior of semivolatile compounds*. Applied Catalysis B: Environmental, Volume 31, May 2001, pages 195-207.
- [3] PAN Pesticides Database – Chemicals. [online] [cit. 5. 11. 2012]. Dostupné na internetu: http://www.pesticideinfo.org/Detail_Chemical.jsp?Rec_Id=PC35857
- [4] *Prekurzorová syntéza vzniku PCDD/F z chlorfenolů*. [online] [cit. 2. 11. 2012]. Dostupné na internetu: <http://home.icpf.cas.cz/cirkva/Home%20page/EOC-PCDD-vice.htm>
- [5] Kalač, P.: *Polychlorované dibenzo-p-dioxiny a dibenzo furany v životním prostředí*. 1. vyd. Praha: Český ekologický ústav a Odbor ekologických rizik a monitoringu MŽP ČR, 1995. ISBN 80-85087-36-7.
- [6] Webb, S.: *Molecule of the Week: Polychlorinated biphenyls (PCBs)*. [online] [cit. 25. 10. 2012]. Dostupné na internetu: <http://www.webbofscience.com/2009/05/23/molecule-of-the-week-polychlorinated-biphenyls-pcbs/>
- [7] Hrdlička, J., Koutský, B., Hrdlička, F.: *Problematika tvorby persistentních organických látek při spalování biomasy*. Energie z biomasy – seminář 2003. [online] [cit. 5. 10. 2012]. Dostupné na internetu: <http://oei.fme.vutbr.cz/konfer/biomasa/Hrdlicka.pdf>
- [8] Zajíček, M.: *Jsou spalovny komunálních odpadů opravdu tak nebezpečné?*. [online] [cit. 25. 11. 2012]. Dostupné na internetu: <http://www.spalovna.info/stahnuti/jsou-spalovny-nebezpecne-zajicek.pdf>
- [9] Fiedler, H.: *Dioxins and Furans (PCDD/PCDF)*. The Handbook of Environmental Chemistry Vol. 3, Part O Persistent Organic Pollutants, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2003. [online] [cit. 8. 11. 2012]. Dostupné na internetu: <http://www.lu.lv/ecotox/publikacijas/DIOXINS.PDF>

- [10] Leitner, P.: *DIOXIN strašidlo obcházející spalovny a nebo reálná hrozba? Fakta a pověry...* 2010. [online] [cit. 16. 11. 2012]. Dostupné na internetu:
[http://www.eurofert.cz/news/dioxin-strasidlo-obchazejici-spalovny-a-nebo-realna-hrozba-fakta-a-povery-/](http://www.eurofert.cz/news/dioxin-strasidlo-obchazejici-spalovny-a-nebo-realna-hrozba-fakta-a-povery/)
- [11] Koutský, M., Machníková, E., Henkel, M., Dittrich, M., Vošta, J.: Emise při spalování biomasy. Biom.cz, ISSN: 1801-2655. [online] [cit. 1. 12. 2012]. Dostupné na internetu:
<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/emise-pri-spalovani-biomasy>
- [12] Smolková, E.: *Plynová chromatografie / Teoretické základy*, Univerzita Karlova, Praha, 2. dotisk 1. vyd., 109 s., 1983.
- [13] Seminář z analytické chemie pro KATA II: *Chromatografie*. [online] [cit. 9. 11. 2012]. Dostupné na internetu: http://chemie.ocikvideni.cz/ZS/11_chromatografie.pdf
- [14] *Method 1613, Tetra- through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS*. EPA United States Environmental Protection Agency. [online] [cit. 19. 11. 2009]. Dostupné na internetu:
<http://cfpub.epa.gov/ncea/CFM/nceaQFind.cfm?keyword=Dioxin>
- [15] *Sbírka zákonů a sbírka mezinárodních smluv*. Ministerstvo vnitra, Praha 1999. [online] [cit. 17. 10. 2012]. Dostupné na internetu: <http://aplikace.mvcr.cz/sbirka-zakonu/>
- [16] Integrovaná prevence a omezování znečištění: *Referenční dokument o nejlepších dostupných technologiích spalování odpadů*. Institut perspektivních technologických studií (Seville) : Evropská kancelář IPPC, 753 s., červenec 2005. [online] [cit. 3. 11. 2012]. Dostupné na internetu: <http://www.ippc.cz/dokumenty/DC0084>
- [17] *Technologie*. Termizo a.s. [online] [cit. 14. 10. 2012]. Dostupné na internetu: <http://www.termizo.mvv.cz/php/index.php?p=21>
- [18] Jak to chodí ve spalovně odpadů? [online] [cit. 5. 11. 2012]. Dostupné na internetu: <http://www.kic-odpady.cz/jak-to-chodi.html>
- [19] Šyc, M., Pekárek, V., Punčochář, M., Fišerová, E.: *Metody destrukce chlorovaných aromatických uhlovodíků ze spalín*. Energie z biomasy IV – odborný seminář. Brno 2005. [online] [cit. 2. 11. 2012]. Dostupné na internetu:
http://oei.fme.vutbr.cz/konfer/biomasa_iv/papers/syc.pdf

- [20] Andersson, S., Kreisz, S., Hunsinger, H.: *Dioxin removal: Adiox for wet scrubbers and dry absorbers*. In *Filtration & Separation*, Volume 42, Issue 10, pages 22-25, December 2005.
- [21] Svaz průmyslu a dopravy ČR: *Produkce odpadů v roce 2012 v ČR*. [online] [cit. 17. 10. 2012]. Dostupné na internetu: <http://www.spcr.cz/statistika/odpady.htm>
- [22] W. L. Gore & Associates, Inc.: *Remedia Catalytic Filter System Overview*. 2012 [online] [cit. 22. 11. 2012]. Dostupné na internetu: http://www.gore.com/en_xx/products/filtration/catalytic/remedia_overview.html
- [23] Malijevský, A., Novák, J.P., Labík, S., Malijevská, I.: *Breviář fyzikální chemie*. ÚFCH, VŠCHT, Praha, 2001. ISBN: 80-7080-403-3
- [24] Novák, J. a kol.: *Fyzikální chemie bakalářský kurz*. Skripta VŠCHT Praha, 1.vyd., 2008. ISBN: 978-80-7080-675-3.
- [25] Učební texty, Organická technologie: *Katalýza v organické technologii*. [online] [cit. 17. 10. 2012]. Dostupné na internetu: <http://www.upce.cz/fcht/uocht/spektrum/ktol-katalyza.pdf>
- [26] *Chlorbenzene*. Chemical Book. [online] [cit. 12. 12. 2012]. Dostupné na internetu: <http://www.chemnet.com/dict/dict--108-90-7--cz.html>
- [27] *2,3-Dichlorophenol*. Chemical Book. [online] [cit. 12. 12. 2012]. Dostupné na internetu: http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB7853865.htm

Seznam obrázků

Obrázek 1: Strukturní vzorec PCDD [2].	11
Obrázek 2: Strukturní vzorec PCDF [2].	11
Obrázek 3: Strukturní vzorec 2,3,7,8 – tetrachlordibenzodioxinu (2,3,7,8-TCDD) [3].	11
Obrázek 4: Prekurzorová syntéza vzniku PCDD/F z chlorfenolů [4].	13
Obrázek 5: Strukturní vzorec polychlorovaného bifenyly (PCB) [6].	14
Obrázek 6: Procentuální produkce dioxinu v ČR v roce 2005 [8].	16
Obrázek 7: Princip chromatografie – interakce vzorku mezi mobilní a stacionární fází [12].	19
Obrázek 8: Obecné schéma plynového chromatografu [13].	21
Obrázek 9: Příklad technologického řetězce s odvodem vyčištěných odpadních vod [18].	25
Obrázek 10: Pohled do bunkru zařízení – Termizo a.s. Liberec [18].	26
Obrázek 11: Nabírání odpadu – Termizo a.s. Liberec [17].	26
Obrázek 12: Stěna kotle nad ohništěm - místo vstřiku redukčního prostředku; spalovna Termizo a.s. [18].	27
Obrázek 13: Strojovna turbogenerátoru Termizo a.s. Liberec - výroba elektřiny a tepla [18].	28
Obrázek 14: Katalytický filtr spalovny Termizo a.s. - nalevo od komínů [18].	29
Obrázek 15: Pračka spalín Termizo a.s. Liberec [18].	29
Obrázek 16: Princip funkce katalytického filtru REMEDIA [22].	33
Obrázek 17: Schéma spalovny společnosti Termizo a.s. v Liberci a umístění katalytického filtru Remedia [17].	34
Obrázek 18: Produkce komunálních odpadů v ČR 2009 [21].	38
Obrázek 19: Adsorpční izotermy [23].	39
Obrázek 20: Průběhy adsorpčních izoterm [23].	40
Obrázek 21: Rozdíl aktivační energie u nekatalyzované a katalyzované chemické reakce [25].	42
Obrázek 22: Strukturní vzorec chlorbenzenu [26].	45
Obrázek 23: Strukturní vzorec 2,3-dichlorfenolu [26].	45
Obrázek 24: Peristaltické čerpadlo Watson Marlow 205S.	47
Obrázek 25: Naplněný vyměnitelný segment bez šroubení Swagelok.	48
Obrázek 26: Připravený vyměnitelný segment opatřený šroubením Swagelok.	48
Obrázek 27: Chromatogram slepého vzorku.	49
Obrázek 28: Schematické znázornění současné podoby experimentální trati.	51
Obrázek 29: Digitální hmotnostní kontrolér GFC17A.	52
Obrázek 30: Digitální teploměr GMH 3210.	52
Obrázek 31: Pec plynového chromatografu.	53
Obrázek 32: Fotografie experimentální tratě umístěné v digestoři.	53
Obrázek 33: Měření opakovatelnosti odezvy, při průtoku 5 [ml·min ⁻¹] nosného plynu.	55
Obrázek 34: Měření opakovatelnosti odezvy, při průtoku 10 [ml·min ⁻¹] nosného plynu.	55
Obrázek 35: Měření opakovatelnosti odezvy, při průtoku 15 [ml·min ⁻¹] nosného plynu.	56
Obrázek 36: Měření opakovatelnosti odezvy, při průtoku 20 [ml·min ⁻¹] nosného plynu.	56
Obrázek 37: Závislost odezvy plynového chromatografu na průtoku nosného plynu.	57
Obrázek 38: Měření opakovatelnosti přípravy vyměnitelného segmentu.	58
Obrázek 39: Měření odezvy plynového chromatografu na navážce referenčního katalyzátoru MAL.	59

<i>Obrázek 40: Měření odezvy plynového chromatografu na navážce namletého referenčního katalyzátoru MAL.</i>	<i>60</i>
<i>Obrázek 41: Porovnání odezvy plynového chromatografu na navážce materiálu KAT 1.</i>	<i>61</i>
<i>Obrázek 42: Závislost účinnosti odstranění chlorbenzenu na navážce jednotlivých katalyzátorů (souhrnné porovnání).</i>	<i>62</i>

Seznam Tabulek

<i>Tabulka 1: Koeficienty TEQ pro vybrané polutanty [5].</i>	12
<i>Tabulka 2: Přehled obsahu PCDD/F ve spalínách v závislosti na vstupním materiálu [1].</i>	17
<i>Tabulka 3: Zdroje příjmu dioxinů pro člověka [10].</i>	18
<i>Tabulka 4: Poločas rozpadu kongenerů PCDD/F z lidského organismu [11].</i>	18
<i>Tabulka 5: Klasifikace chromatografických metod podle geometrie systému [12].</i>	20
<i>Tabulka 6: Rozdělení chromatografických technik podle mobilní fáze [12].</i>	20
<i>Tabulka 7: Množství zpracovaného odpadu ve společnosti Termizo a.s. Liberec [17].</i>	37
<i>Tabulka 8: Bilance dominantních druhů odpadů za rok 2010 ve společnosti Termizo a.s. Liberec [17].</i>	37
<i>Tabulka 9: Rozdíly mezi fyzikální adsorpcí a chemisorcí [23].</i>	41
<i>Tabulka 10: Základní vlastnosti chlorbenzenu a 2,3-dichlorfenolu.</i>	45
<i>Tabulka 11: Směrodatné odchylky a variační koeficienty pro naměřené hodnoty</i>	57
<i>Tabulka 12: Směrodatné odchylky a variační koeficienty pro měření testu opakovatelnosti</i>	58
<i>Tabulka 13: Směrodatné odchylky a variační koeficienty</i>	59
<i>Tabulka 14: Souhrnné porovnání účinností odstranění chlorbenzenu v závislosti na navážce a charakteru jednotlivých použitých materiálů.</i>	62